

## VORWORT.

---

Die Fachgruppe für Chemie veranstaltet den Vortrags-Zyklus über moderne Chemie, um den Freunden der chemischen Wissenschaft, welche nicht in der Lage sind, die Fortschritte derselben fortlaufend zu verfolgen, ein übersichtliches Bild des gegenwärtigen Standes der theoretischen Chemie und der Bedeutung der theoretischen Erkenntnisse für die Praxis zu bieten. Es sollen alle Hauptgebiete besprochen werden, derart, daß die Gesamtheit der Vorträge eine kurze Enzyklopädie der modernen theoretischen Chemie bilden wird, welche als solche einem Bedürfnisse mancher Ingenieure entsprechen soll. Die Behandlung der einzelnen Themen wird derart geschehen, daß besondere chemische Fachkenntnisse nicht vorausgesetzt werden. Die Vorträge werden auf die Jahre 1905 und 1906 verteilt. Der erste Teil des Zyklus enthält die folgenden Themen:

### I. ABTEILUNG.

- I. **Theorie und Praxis.** Von Geh. Hofrat Dr. Wilhelm Ostwald, o. Professor an der Universität Leipzig.
- II. **Elemente, Verbindungen, Mischung, Lösung.** Von Dpl. Chem. Josef Klaudy, Professor am k. k. technologischen Gewerbemuseum Wien.
- III. **Chemische Reaktionen. Das chemische Gleichgewicht.** Von Hans Freih. v. Jüptner-Jonstorff, o. ö. Professor an der k. k. technischen Hochschule Wien.
- IV. **Die chemische Kinetik (Geschwindigkeitslehre).** Von Dr. Cäsar Pomeranz, Professor an der k. k. Universität Wien.
- V. **Die Katalyse.** Von Ludwig Storch, Professor an der k. k. technischen Hochschule Prag.
- VI. **Die Phasenlehre.** Von Dr. Rudolf Wegscheider, o. ö. Professor an der k. k. Universität Wien.
- VII. **Über die Konstitution und die Synthese der chemischen Verbindungen.** Von k. k. Hofrat Zd. H. Skraup, o. ö. Professor an der k. k. Universität Graz.

## Theorie und Praxis.

Vortrag, gehalten in der Vollversammlung am 26. November 1904 von Geheim. Hofrat Professor Dr. Wilhelm Ostwald.

Wenn ein Vortrag über das Verhältnis von Theorie und Praxis einigen Wert haben soll, so muß verlangt werden, daß der Vortragende von beiden etwas versteht. Nun werden Sie vielleicht bereit sein, mir einige Kenntnis der Theorie zuzugeben, wobei jedem Praktiker unbenommen bleiben mag, sich unter Theorie etwas so Himmelblaues bleiben mag, sich unter Theorie etwas so Himmelblaues und Unbrauchbares vorzustellen, als er immer mag; bezüglich der Praxis habe ich mich aber erst auszuweisen. Deshalb möchte ich vorausschicken, daß ich seit einer Reihe von Jahren auch Gelegenheit gehabt habe, gewisse Seiten der praktischen Tätigkeit des Chemikers recht eingehend kennen zu lernen. Es handelte sich hierbei um die Frage, wie gewisse Reaktionen, die man im Laboratorium studiert und auszuführen gelernt hat, sich bei dem Versuche verhalten, sie für die Ausführung im großen Maßstabe geeignet zu machen. Hierbei habe ich die Erfahrung gemacht, daß es mit der sogenannten Haupterfindung in derartigen Fällen bei weitem nicht getan ist, daß vielmehr, bevor das Kind lebensfähig werden kann, noch eine ungezählte Menge Nebenerfindungen zu machen sind. Die Laboratoriumserfindung ist wie ein Samenkorn, ohne welches der Baum nicht erwachsen kann. Aber das Samenkorn allein macht keinen Baum; der braucht geeignetes Erdreich, Feuchtigkeit, Sonnenschein, Pflege, Veredlung u. s. w.; und selbst, wenn dies alles an ihn gewendet worden ist, kann noch immer ein Sturm oder Frost ihn vernichten und alle Hoffnungen zu Schanden machen.

Derartige Dinge sind es, deren Kenntnis der Praktiker der chemischen Technik beim theoretisch ausgebildeten jungen Chemiker, den er etwa in seinen Betrieben verwenden will, vermißt. Und da sie von vitaler Bedeutung für die Praxis selbst sind, so ist er geneigt, die ganze theoretische Ausbildung als zwecklos und höchstens für einen Professor geeignet anzusehen.

Dies alles mag zugegeben werden; wir werden uns nur fragen: war es immer so, und muß es immer so bleiben? Um eine Antwort zu finden, müssen wir allerdings ein wenig weiter ausgreifen.

Die chemischen Gewerbe sind so alt wie die Kultur, denn sie bilden einen wesentlichen Bestandteil derselben. Backen und Brauen, die Herstellung und Behandlung der Metalle und Farben sind Arbeiten, ohne deren Kenntnis wir uns noch kein menschenmäßiges Dasein vergegenwärtigen können, und sie sind alle chemischer Natur. Ihre damalige Handhabung beurteilen wir heute als rein praktisch; wir werden nicht geneigt sein, jenen entfernten Vorfahren irgend welche theoretischen Kenntnisse zuzuschreiben. Ich glaube, daß wir jenen ehrwürdigen Herrschaften damit ein großes Unrecht tun würden. Sie waren Theoretiker in gleichem Sinne, wie es heute auch jeder ist, der sich mit Stolz einen Praktiker nennt, und die gescheitesten unter ihnen, welche jene Künste weiter zu entwickeln wußten, waren sogar Theoretiker höherer Ordnung.

Was haben denn jene Leute gewußt und getan? Sie haben beispielsweise gewußt, daß, wenn sie das Mehl mit Wasser zu Teig angerührt hatten und diesen dann gleich buken, sie ein zähes und kleisterartiges Brot erhielten, während, wenn sie den Teig, womöglich in einem recht oft benutzten Backtrog, einen Tag stehen ließen, das erbackene Brot viel lockerer und wohlschmeckender geriet. Wir können uns heute vorstellen, wie leicht diese Entdeckung durch den Zufall nahegebracht wurde, und wie oft sie an verschiedenen Stellen und zu verschiedenen Zeiten gemacht sein mag; wir brauchen eben nur anzunehmen, daß der gewöhnliche Gang der früheren Brotbereitung durch irgend ein Ereignis unterbrochen worden war, so daß der stehengebliebene Teig erst am anderen Tage gebacken werden konnte. Wie oft diese unwillkürliche Beobachtung gemacht sein mag, bevor der erste kühne Geist auf den Gedanken geriet, den Vorgang willkürlich zu wiederholen, läßt sich kaum ausdenken; genug, es geschah schließlich. Was er sich dabei gedacht hat, ist gleichfalls unbekannt, vielleicht daß über Nacht die Heinzelmannchen irgend etwas mit dem Teige vornehmen, was sie bei Tage nicht tun, und daß deshalb der Teig über Nacht stehen muß. Und wenn er den entsprechenden Versuch machte, trat jedesmal der Erfolg ein, nur nicht, wenn er einen neuen Backtrog anwendete. Da wird er sich vielleicht gedacht haben, daß sich die Heinzelmannchen an diesen nicht herangetrauten, weil er ihnen fremd war, und wird, um sie anzulocken, etwas vom alten Teig oder dem alten Troge dazugetan haben. Und siehe da, sie waren gekommen, denn nun gelang das Brot wieder. Dies war, was wir heute eine „überraschende Bestätigung der Theorie“ nennen würden.

Sie werden fragen, wozu ich Ihnen Märchen vorphantasiere, da wir doch zu ernsthafter Unterredung zusammengekommen sind. Nun, ich meine es ernsthaft genug; was ich Ihnen eben im Märchengewande geschildert habe, ist ein ungemein wichtiger Vorgang, der sich alle Tage vollzieht, und von dem aller Fortschritt der Theorie wie der Praxis abhängt. Untersuchen wir einmal genauer die Stufen jener technischen Entwicklung, indem wir sie bis auf unsere Zeit ergänzen. Da sehen wir in erster Linie die Tatsache, daß gewisse Vorgänge unter gewissen Bedingungen eintreten, während sie sonst nicht stattfinden. Um also solche Vorgänge, falls sie aus irgend einem Grunde erwünscht sind, hervorzurufen, muß man zunächst wissen, daß sie überhaupt willkürlich hervorgerufen werden können, und dann muß man die Bedingungen kennen, unter denen sie eintreten. Wir können uns heute, wo jeder, vielleicht in übertriebener Weise, von der Gesetzmäßigkeit alles Naturgeschehens überzeugt ist, gar nicht vorstellen, was das für ein ungeheurer Schritt im menschlichen Denken war, eine solche Regelmäßigkeit überhaupt zu bemerken und an sie zu glauben, und was für ein Wagnis darin lag, derartige Ereignisse, deren Eintreten man



irgend welchen unbekannten Mächten zuzuschreiben gewohnt war, nach eigener Willkür hervorrufen zu wollen. Noch bis auf den heutigen Tag erleben wir ähnliches in etwas anderer Gestalt; jeder von uns wird sich seines ungläubigen Erstaunens erinnern, als er die erste Nachricht von den alles durchdringenden X-Strahlen oder von der ununterbrochenen Wärmeentwicklung des Radiums erfuhr, von der Umwandlung dieses letzteren in Helium zu schweigen!

Wenn einer solche Bahnbrecher entdeckt, daß er ein Stück der freien und wilden Natur unter seine Botmäßigkeit bringen kann, indem er gewisse Voraussetzungen oder Bedingungen erfüllt, so hat er zunächst nichts als die Tatsache, daß auf das Vorhandensein der Bedingungen der Vorgang eintritt. Diese Bedingungen bilden aber regelmäßig ein ganzes Bündel von sehr verschiedenartigen Faktoren, von denen einige für den Vorgang wesentlich sind, andere nicht. Diese beiden Klassen zu sondern, erscheint leicht, ist aber in der Tat eine Aufgabe von nie völlig zu erschöpfender Schwierigkeit. Vergewissern wir uns doch das Beispiel, von dem wir ausgegangen waren. Unser heutiges Wissen darüber besagt, daß die Brotgärung des Teiges durch gewisse Spalt- und Sproßpilze hervorgerufen wird, und daß sie jedesmal eintritt, wenn vermehrungsfähige Kulturen dieser Pilze dem frischen Teig auf irgend eine Weise einverleibt werden. Dies geschieht unter anderem durch die Überreste von früheren Operationen, die in den Spalten des alten Backtrogens verblieben sind, oder durch Zufügung von altem, mit jenen Pilzen erfülltem Teig. Dies nennen wir die Theorie der Brotgärung. Jener märchenhafte Erfinder hatte dafür die Theorie von den Heizelmännchen, und sie ergab unter seinen Umständen ganz denselben praktischen Erfolg wie unsere Pilztheorie, nämlich die Möglichkeit, jederzeit richtiges Brot zu bereiten. Wenn zu ihm etwa einer der Leute gekommen wäre, deren Beruf es ist, die wissenschaftlichen Theorien populär zu machen, und ihm die Pilztheorie mit aller Anschaulichkeit vorgetragen hätte: ich fürchte, er hätte ihn nicht zu Ende gehört, sondern in der Sorge, daß die Heizelmännchen durch die Mißachtung des Theoretikers erzürnt werden möchten, hätte er den Mann unsanft zur Tür hinausbefördert.

Da haben wir die Aufklärung, welche wir brauchen: der Praktiker ist immer auch ein Theoretiker, nur hat er eine besondere, oft eine ihm persönlich eigene Theorie. Ich bin weit davon entfernt, zu behaupten, daß diese Theorie immer falsch ist. Sie kann unter Umständen richtiger, d. h. den Tatsachen besser angepaßt sein als die zur Zeit von der Wissenschaft angenommene. Einen derartigen Fall kennen wir genau: es war die Theorie, die sich der praktische Arzt Julius Robert Mayer über die auffallend rote Farbe des Venenblutes unter den Tropen gemacht hatte, die ihm bei den Aderlässen an der Mannschaft des holländischen Schiffes, auf dem er Dienste leistete, aufgefallen war. Sie hat ihn schließlich zur Entdeckung des mechanischen Wärmeäquivalents und des ersten Hauptsatzes der Energetik geführt. Derartige Fälle sind allerdings nicht häufig; sie sind vielmehr äußerst selten. Ungleich häufiger sind unzulängliche Theorien seitens der Theoretiker; nur findet deren Verbesserung meist nicht durch den Praktiker, sondern durch andere Theoretiker mit anderen Theorien statt.

Wir wollen nun zu der wichtigen Frage übergehen: Wodurch sind derartige schlechte Theorien unzulänglich?

Wir haben gesehen, daß die Theorie von den Heizelmännchen für die Operation des Backens im allgemeinen ebenso zweckmäßig ist wie die Pilztheorie, denn unter Anwendung der einen wie der anderen werden richtige Resultate erhalten. Hieraus entnehmen wir zunächst, daß, wenn eine Theorie insofern Bestätigung findet, als ein von ihr

vorhergesehenes Ereignis tatsächlich eintritt, sie darum noch nicht richtig zu sein braucht, sondern beliebig unsinnig sein kann. Dies ist zwar eine Selbstverständlichkeit; ich habe es aber doch erwähnt, weil man das gegenteilige Argument so oft anwenden sieht und hört. Immer wieder wird einem gesagt: die Theorie (z. B. die Atomtheorie) muß doch richtig sein, denn sie gestattet, so viele Tatsachen zu erklären und vorauszusehen.

Aber diese Einsicht enthebt uns nicht der Antwort auf die Frage: Wie muß die falsche Theorie beschaffen sein, um richtige Resultate zu ergeben? Denn jede beliebige falsche Theorie tut dies ja nicht.

Die Antwort ist, daß eine jede Theorie aus einer größeren Anzahl von Bestandteilen zusammengesetzt ist, von denen einige richtig, andere falsch sein können. Finden sich unter den Bestandteilen diejenigen vor, welche für das Resultat wesentlich sind, so werden die falschen Bestandteile im allgemeinen nichts schaden, so lange sie nicht die Wirkung der richtigen verhindern. Beim Brodbacken ist es wesentlich, daß den Pilzen genügend Zeit für ihre Entwicklung und Wirkung gegeben wird; aus welchem Grunde man diese Zeit gibt, ist ganz unwesentlich, wenn sie nur gegeben wird. Deshalb führt die Theorie von den Heizelmännchen, welche die Aufbewahrung des Teigs über Nacht erfordert, zu dem richtigen Ergebnis, und jede andere Theorie würde es tun, durch welche in gleicher Weise die nötige Zeit gesichert würde.

Da aber die Zeit es nicht allein tut, sondern vorhandene Pilzkulturen nötig sind, so muß die Theorie außerdem noch einen Bestandteil enthalten, welcher die Anwesenheit dieser Kulturen in irgend einer Weise sichert. Dies geschieht durch irgend eine Annahme, die etwa die Benutzung des alten Backtrogens oder den Zusatz von altem Teig vorschreibt. Sind diese Bestandteile der Theorie gegeben, so ist es wieder ganz gleichgültig, welche anderen Bestandteile mit ihnen verbunden werden, so lange diese nur nicht eine unmittelbare Vernichtung des Ergebnisses bewirken.

Aber auch diese Theorien werden zu Falle gebracht, wenn man die Pilzkultur nicht in dieser Gestalt, sondern etwa in der Gestalt einer Agarplatte zu dem frischen Teige bringt. Dann bleibt nur die heutige Theorie übrig, daß es sich um chemische Wirkungen der von den Pilzen entwickelten Enzyme handelt. Welche Umgestaltung diese Theorie künftig erleiden wird, muß der Entwicklung der Wissenschaft überlassen werden; daß sie unverändert bleiben wird, ist nichts weniger als wahrscheinlich.

Was ist nun aus allen diesen Betrachtungen zu lernen?

Zunächst, daß es gar keinen Praktiker gibt, der ohne Theorie arbeitet. Die Grundlage aller praktischen Arbeit ist die Erkenntnis, daß auf bestimmte Bedingungen ein bestimmter Erfolg kommt. Eine absolut genaue Wiederholung der Bedingungen, die etwa bei einem ersten Versuch obgewaltet haben, ist nicht möglich, denn inzwischen ist Zeit verstrichen, und all die zahllosen Dinge, die sich in der Zeit ändern, sind inzwischen anders geworden. Gelingt es trotzdem, den Versuch zu wiederholen, so können wir schließen, daß jene veränderten Dinge für den Erfolg nicht wesentlich waren, und daß in dem Bündel der wiederholbaren Bedingungen sich diejenigen befinden, welche jedenfalls erfüllt sein müssen, um den Erfolg zu sichern. Hier pflegt der Praktiker Halt zu machen, denn er hat ja erreicht, was er braucht: er kann die Sache machen. Das Herausklauen der wissenschaftlichen Besonderheiten kann er ruhig dem Professor überlassen.

Nun aber tritt plötzlich der Fall ein, daß die Sache nicht mehr geht. Woran das liegt, kann man nicht sagen, denn anscheinend ist ganz ebenso verfahren worden wie früher, und es ist ganz unerklärlich, warum die langbewährte Praxis plötzlich zu versagen beginnt. Die Ursache kann

offenbar nach zwei Richtungen liegen. Entweder enthalten die scheinbar gleich hergestellten Umstände nicht mehr die notwendige Bedingung, oder es ist eine neue Bedingung hinzugekommen, welche den Erfolg vernichtet.

Was ist da zu tun? Jetzt tritt der Professor in seine Rechte. Er hat inzwischen die scheinbar überflüssige Arbeit getan, aus dem ganzen Bündel von Bedingungen, die der Praktiker erfüllt, eine nach der anderen fortzulassen und den Erfolg zu beobachten. Bleibt das Ergebnis ungeändert, wenn er die Bedingungen *A*, *B*, *C* u. s. w. fortläßt, so schließt er, daß sie unwesentlich sind; umgekehrt findet er *X*, *Y*, *Z* wesentlich, denn er kann diese nicht fortlassen, ohne den Erfolg zu vernichten. Jetzt kann er dem Praktiker sagen: Es fehlt vermutlich *X* oder *Y* oder *Z*, und dieser kann seinen Betrieb nach solcher Richtung revidieren. Oder, wenn *X*, *Y* und *Z* doch vorhanden sein sollten, so kann der Professor inzwischen eine Untersuchung darüber gemacht haben, welche schädlichen Faktoren es gibt, und es ist eine neue Unterlage für eine Untersuchung und eventuelle Verbesserung vorhanden. So ist es immer möglich, den Fall aufzuklären. Zuweilen mag dies lange Zeit dauern, denn auch der Professor ist nur ein Mensch, und auch für ihn gilt das Wort, daß man auf das Einfachste immer erst zuletzt kommt. Aber er weiß, wie er sich zu benehmen hat, um schließlich den Erfolg zu erreichen, und somit ist er oft zuletzt der bessere Praktiker von beiden.

Ich mache mich darauf gefaßt, meine Herren, daß mancher unter Ihnen dazu den Kopf schüttelt und sich das Seine dazu denkt. Denn es sind in der Tat die Fälle nicht selten, wo der Theoretiker mit großer Sicherheit sagt: Hieran muß es liegen, und hernach erweist es sich, daß er geirrt hat. Aber in solchen Fällen kann man immer nachweisen, daß der Theoretiker eben vorschnell geurteilt hat, daß er Bedingungen übersehen hat, welche in der Praxis, sagen wir im Großbetriebe, immer vorhanden sind, während sie etwa bei seinen Experimenten kleinen Maßstabes nicht ins Gewicht fallen. Dann muß er den Betrieb selbst untersuchen und wird dort die Lösung des Problems finden. Daß diese schließlich wirklich gefunden wird, darf als äußerst wahrscheinlich bezeichnet werden. Denn das, was ich Ihnen eben dargelegt habe, ist das allgemeine Forschungsverfahren der Wissenschaft, das in gleicher Weise auf die abstraktesten wie die konkretesten Aufgaben angewendet wird. Vor etwa zwei Jahren habe ich versucht, die allgemeine Methode der wissenschaftlichen Forschung übersichtlich zu entwickeln, die Methode, welche ich von den großen Meistern unserer Wissenschaft gelernt, in meinen eigenen Arbeiten ausgeübt, und nach welcher ich die Arbeiten zahlreicher Schüler geleitet habe. Ich muß bekennen, daß ich den größeren Teil dieser letzteren Tätigkeit ohne bewußte Kenntnis der Methode, mehr instinktiv an der Hand der klassischen Beispiele ausgeführt habe. Als ich mich aber später im Interesse meines Unterrichtes auf die allgemeinen Regeln der Methode besonnen habe, kam gerade das heraus, was ich Ihnen vorher als das natürliche Verfahren des Theoretikers geschildert habe; man ermittelt, was für den Zusammenhang der Erscheinungen notwendig und zureichend ist (wobei meist noch die zweite Frage nach den quantitativen Beziehungen auftritt), und je vollständiger und richtiger diese Fragen beantwortet werden, um so besser ist die Aufgabe gelöst.

Der Praktiker unterscheidet sich somit vom Theoretiker in dieser Hinsicht nur dadurch, daß er früher zu fragen aufhört. Er begnügt sich mit der Ermittlung der zureichenden Bedingungen, stellt sich aber nicht die Frage der Notwendigkeit. Aber auch der Theoretiker sündigt oft nach der gleichen Richtung, und habe ich bisher von der Unzulänglichkeit der Praxis gesprochen, so will ich nicht unterlassen, auch über die Unzulänglichkeit der Theorien ein Wörtlein zu sagen.

Wie wir gesehen haben, ist das Verfahren von Theorie und Praxis zunächst ganz dasselbe; es handelt sich darum, einen Gegenstand oder Vorgang so genau kennen zu lernen, daß man ihn willkürlich hervorrufen oder leiten kann. Ein Unterschied entsteht nur später insofern, als der Praktiker sich mit der Erreichung dieses Zieles begnügt, während der Theoretiker über das unmittelbare Bedürfnis der Praxis den Gegenstand nach allen ihm zugänglichen Beziehungen untersucht. Den Vorteil, den hernach auch die Praxis aus den Ergebnissen dieser wissenschaftlichen Neugier gewinnen kann, haben wir eben kennen gelernt. Die Ursache solcher Arbeit ist, daß eben erst auf Grundlage einer möglichst vielseitigen Kenntnis des vorhandenen Tatbestandes eine ausreichende zusammenfassende Theorie gebildet werden kann. Für diesen Zweck sind unter Umständen die scheinbar fernstliegenden und nebensächlichsten Seiten der Frage zu bearbeiten, deren Zusammenhang mit dem praktischen Problem nirgends unmittelbar ersichtlich ist. Hier führt eine Frage zu der andern, und schließlich sieht sich oft der Forscher weit ab von der ursprünglichen Richtung geführt. Alle solche Arbeit geschieht nur zu dem Zwecke der Theorie, und diese erscheint somit als das eigentliche Ziel der wissenschaftlichen Untersuchung.

Dies ist nun der Punkt, an welchem Gefahren drohen, die keineswegs immer vermieden worden sind. Die theoretische Arbeit kann schließlich so weit führen, daß nicht nur die praktische Aufgabe aus dem Auge verloren wird — dies ist kein Fehler, sondern ein Vorzug — sondern daß die gesamte Realität des ursprünglichen Problems verschwindet und die Untersuchung den Boden der tatsächlichen Verhältnisse überhaupt verliert. Ein Beispiel aus einer nicht sehr weit hinter uns liegenden Zeit der Chemie wird dies Ihnen anschaulich machen. Seit etwa einem Jahrzehnt beschäftigen sich die Chemiker zunehmend mit den sogen. tautomeren Stoffen, d. h. mit solchen, die nach ihrem chemischen Verhalten mehrere Konstitutionsformeln mit gleichem Rechte beanspruchen können; ich erinnere nur an den Acetessigester. Nun ist zur Erklärung dieser Eigentümlichkeit von der einen Seite die Theorie aufgestellt worden, dies rühre daher, daß ein labiles Wasserstoffatom beständig zwischen zwei verschiedenen Lagen in demselben Molekül oszilliere, woraus sich die beiden verschiedenen Konstitutionen ergeben. Von anderer Seite ist dagegen die andere Theorie aufgestellt worden, daß ein derartiger Stoff ein Gemisch aus den beiden Isomeren sei, welche sich besonders leicht ineinander verwandeln. Beide Ansichten bekämpften einander mit ziemlicher Heftigkeit, und es wurden mancherlei Gründe für und wider angeführt; da aber keiner sich als durchschlagend erwies, so hörte der Streit schließlich ohne bestimmtes Ergebnis auf. Es wäre gar nicht angefangen worden, wenn man sich gefragt hätte, welcher tatsächliche oder experimentelle Unterschied bestehen müßte, je nachdem die eine oder die andere Ansicht richtig wäre. Denn es stellt sich heraus, daß ein solcher Unterschied gar nicht angegeben werden kann. Es war so, als hätte jener Theoretiker des Brotbackens einen Gegner gefunden, der da behauptet hätte, daß nicht Heinzelmännchen, sondern Nachtelfen den Teig über Nacht gut machen.

Solche Untersuchungen und Streitigkeiten über unwesentliche und daher unentscheidbare Fragen sind es nun, welche die Achtung des Praktikers der Theorie gegenüber vermindern. Und es muß zugegeben werden, daß auch in unserer naturwissenschaftlichen Zeit, die so lange und energisch alle Philosophie von der exakten Arbeit fern zu halten sich bemüht hat, derartige Theorien oder Hypothesen ohne realen Hintergrund eine sehr bedeutende Rolle gespielt haben und noch spielen. Ich brauche mich über diesen Gegenstand nicht eingehender auszusprechen, denn in dieser Stadt lebt der Mann, dem wir mehr als irgend einem anderen Klarheit über solche Fragen der wissenschaftlichen



Methodik verdanken; ich meine Ernst Mach. In seinen Schriften, z. B. in der eben erschienenen fünften Auflage der „Mechanik“ oder in seinen populären Vorträgen, finden diejenigen unter Ihnen, die nicht den Vorzug persönlicher Belehrung durch ihn genossen haben, klarere und eindringlichere Darlegungen der hier in Betracht kommenden Verhältnisse, als ich sie irgend geben könnte. Nur eine praktische Frage lassen Sie mich noch beantworten, nämlich die: wie erkennt man am leichtesten derartige Hypothesen oder unreaie Theorien? Die Antwort ist sehr einfach: prüfen Sie die Sätze oder noch besser die Formeln, zu denen diese Theorien führen, Glied für Glied darauf, ob von lauter aufweisbaren oder meßbaren Größen die Rede ist. Sowie nach Abscheidung solcher realer Größen andere nachbleiben, die keiner Messung oder keines Nachweises fähig sind, so erkennen Sie, daß die Theorie von Dingen redet, von denen man beliebiges aussagen kann, und daß sie somit ein überflüssiges Element enthält, das zum Wesen der Sache (bei dem vorhandenen Stande des Wissens) nicht gehört. Von solchen überflüssigen Elementen aber muß jede praktische Theorie, d. h. jene Theorie, welche auf die Achtung des Praktikers Anspruch erhebt, völlig frei sein.

Man kann vielleicht fragen, ob es derartige Theorien überhaupt gibt. Die Antwort muß zweifellos bejahend lauten. Die Thermodynamik ist eine solche Theorie, und wie Ihnen allen bekannt ist, gibt es keine Theorie, die sich mit dieser an Fruchtbarkeit der Anwendungen und Zuverlässigkeit der Ergebnisse messen könnte. Die Anwendung der gleichen Prinzipien, welche der Thermodynamik diese Vorzüge gegeben haben, auf die anderen Gebiete der Physik und auf die Chemie ist das, was ich Energetik nenne.

Andererseits gibt es eine große Menge anderer Theorien, die in hoher Achtung stehen, in denen sich aber solche unkontrollierbare Bestandteile nachweisen lassen, und die deshalb in mehr oder weniger weitem Umfange willkürlich sind. Ich nenne, um nur ein paar große Beispiele zu kennzeichnen, die Athertheorie des Lichtes (oder der elektromagnetischen Schwingungen) und die Atomtheorie. Diese Theorien enthalten jedenfalls richtige Bestandteile, denn sie sind ja gebildet worden, um bestimmte Erfahrungsstatistiken auszudrücken, und insofern diese richtigen Bestandteile benutzt werden, gaben sie auch richtige Resultate. Falsche Resultate entstehen, wenn man die willkürlichen Bestandteile in irgend einer Weise willkürlich verfügt und hievon nun als wie von Tatsachen ausgeht. Die vielfachen Irrtümer, an denen beispielsweise die Geschichte der Anwendung der Atomtheorie auf die organische Chemie reich ist, lassen die Unsicherheit derartiger Schlüsse deutlich erkennen. Dies kommt auch in dem üblichen Stil der chemischen Abhandlungen zum unwillkürlichen Ausdruck; man findet immer wieder die Bemerkung, daß diese oder jene Folgerung aus der Theorie eine „überraschende“ Bestätigung durch den Versuch erfahren habe. Diese Überraschung ist ein ungewolltes Zugeständnis dafür, daß man das Zutreffen der Schlußfolgerung nur mit sehr geringer Zuversicht erwartet hatte.

Hier ist nun auch das Gebiet, in welchem die Theorie regelmäßig Förderung und Verbesserung durch die Praxis erhält. Erörterungen über Fragen, welchen keinerlei Tatsächlichkeiten zugrunde liegen, finden in der Praxis keinen Boden und werden durch deren Einfluß früher oder später ausgeschaltet, wenn man auch bekennen muß, daß dieser Einfluß sich zuweilen erst sehr spät geltend macht.

Von solchen Fragen muß man scharf diejenigen unterscheiden, die sich zwar auf Tatsächlichkeiten, aber auf solche, die der gegenwärtigen Praxis fern liegen, beziehen. Derartige Fragen in den Hintergrund drängen zu wollen, hat die Praxis kein Recht; es wäre auch in ihrem eigenen Sinne nicht praktisch. Denn was heute noch eine rein wissenschaftliche Frage ist, kann morgen die Grundlage einer

wichtigen Technik bilden. Ich brauche Sie in dieser Beziehung nur an die Geschichte des Gasglühlichtes und des Azetylens zu erinnern.

Fassen wir alles zusammen, was die bisherigen Betrachtungen ergeben haben, so erkennen wir, daß Praxis und Theorie, Technik und Wissenschaft anfänglich gar nicht getrennt waren; beide entstammen dem gleichen Ursprunge, nämlich dem Bedürfnis, die Zukunft vorauszu- sehen und vorauszubestimmen. Erst später ist eine Trennung eingetreten, indem die Theorie anfang, das Überflüssige zu fragen und darauf die Antwort zu suchen, während die Praxis sich mit der Kenntnis des täglich Notwendigen begnügte. Aber im Laufe der Zeit stellt es sich mehr und mehr heraus, daß dieses Überflüssige gerade das Notwendigste ist. Es ist genau wie das Kapital für einen Betrieb. Zunächst scheint es, daß man nur so viel Kapital braucht, als für die Beschaffung des nötigen Einrichtungen und die Durchführung des Betriebes erforderlich ist, und unter dieser Voraussetzung, daß überflüssiges Geld überflüssig sei, werden sehr viele Unternehmungen begonnen. Der gewiegte Praktiker weiß aber, wie notwendig das Überflüssige, in diesem Falle ein gehöriges Mehr von Kapital ist. So lange die Verhältnisse unverändert bleiben, mag es gehen. Sie bleiben aber nicht unverändert, und bald kommen Zeiten, wo die vorberechneten Aufwendungen überschritten werden müssen, wo Außenstände nicht einlaufen, und wie alle diese Schwierigkeiten heißen. Dann geht die Sache zugrunde, die sich vortrefflich entwickelt hätte, wenn die erforderlichen Reserven vorhanden gewesen wären. Solches technisches Reservekapital stellt eben die Wissenschaft dar. So lange alles beim Alten bleibt, braucht ein technisch gut eingefahrener Betrieb keine Wissenschaft. Aber wo bleibt denn irgend etwas beim Alten? In der Technik am wenigsten. Und so muß diese immer wieder auf die Reserven zurückgreifen, welche die Wissenschaft für sie bereit gestellt hat. Allerdings sind diese nicht besonders für die Technik gesammelt, aber sie stehen dieser zugebote wie jedem anderen, der von ihnen Anwendung machen will, denn sie stellen, wie ich dies schon bei anderer Gelegenheit betont habe, ein Kapital dar, das sich umso schneller vermehrt, je mehr es in Gebrauch genommen wird.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen, die ich in der Weise des Theoretikers vielleicht schon viel zu lang ausgesponnen habe, möchte ich doch auch nicht versäumen, einige konkrete Fragen zu besprechen, die mir als Chemiker, Lehrer und technischem Erfinder nahe liegen. Ein Blick über die heutigen Verhältnisse der verschiedenen Kulturländer zeigt uns große Verschiedenheiten in der Entwicklung der Technik. Gewisse Zweige derselben, die in einzelnen Ländern blühen, gehen in anderen zurück, denen man keine geringere Kulturhöhe zusprechen darf, und umgekehrt. Setzt uns die enorme Entwicklung der Vereinigten Staaten nach gewissen Richtungen in Erstaunen, so erkennen wir bei näherem Zusehen, daß auch derartige sprungweise Fortschritte nicht auf allen Gebieten gleich schnell zu erreichen sind. Insbesondere die chemische Industrie zeigt die wohlbekannte charakteristische Erscheinung, daß sie sich umsomehr in Deutschland konzentriert, je verwickelter und mannigfaltiger die auszuführenden Operationen sind.

Nun, in diesem Kreise brauche ich nicht erst darzulegen, daß die Entwicklung der deutschen technischen Industrie, die heute zu einem praktischen Weltmonopol Deutschlands für eine große Anzahl von chemischen Produkten, insbesondere die synthetischen organischen Verbindungen, geführt hat, auf einen ganz bestimmten Punkt zurückgeführt werden kann: auf die Gründung des chemischen Unterrichtslaboratoriums durch Liebig. Liebig und seine Schüler sind es gewesen, welche die wissenschaftlichen Grundlagen für diese Ent-

wicklung gelegt haben; die Schüler seiner Schüler waren die energischen und kenntnisreichen Männer, welche auf diesen Grundlagen das glänzende und dauerhafte Gebäude errichtet haben, das wir alle bewundern müssen, wie sich auch sonst unsere Gefühle dieser Erscheinung gegenüber gestalten mögen. Und zwar war es nicht Liebig der Forscher, Liebig der Entdecker, dem dies zu verdanken ist, sondern ganz und gar Liebig der Lehrer. Die außerordentliche schulebildende Kraft, welche Liebig besessen und unter den größten äußeren Schwierigkeiten entfaltet hat, ist in letzter Analyse der Quell gewesen, aus dem alles weitere erflossen ist. Wollen wir also einen hohen Zustand der Technik erhalten oder, wo er fehlt, herstellen, so werden wir die Frage stellen: Was ist für die Entstehung und das Gedeihen einer lebensfähigen wissenschaftlichen Schule erforderlich?

Man wird antworten: zunächst ein hervorragender wissenschaftlicher Mann. Dies ist unzweifelhaft richtig, ist aber nur ein Teil der Antwort. Wir finden in der Tat Männer allerersten Ranges, die trotz eigener glänzender Tätigkeit keine Schule gebildet haben, d. h. die entweder nicht vermocht oder nicht gewollt haben, einen größeren Kreis von jüngeren Arbeitsgenossen im Sinne ihrer eigenen Arbeiten zu beeinflussen. Wir brauchen uns nicht weit nach Beispielen umzusehen: Gauss, Faraday und Helmholtz sind solche. Keiner von diesen Männern hat trotz größter eigener Leistungen eine Schule gebildet. Und wenn man auch bei Faraday einwenden wollte, daß er sein ganzes Leben lang Angestellter der Royal Institution gewesen ist, deren Organisation die Ausbildung von Schülern nicht gestattet oder nicht vorgesehen hat, so ist dagegen zu bemerken, daß Faraday, wenn ihm die Ausbildung von Schülern ein dringendes Bedürfnis gewesen wäre, eben eine andere Stellung gesucht und gefunden hätte, in der er dies Bedürfnis hätte befriedigen können. Er hat es nicht getan. Bei den beiden anderen fällt auch dieser Einwand fort, denn beide waren deutsche Universitätsprofessoren und hatten also berufsmäßig Studenten zu unterrichten.

Wir müssen also zugeben, daß das Vorhandensein höchster wissenschaftlicher Begabung nicht ausreicht, um den Mann zur Schulebildung zu befähigen. Andererseits kann man leicht Beispiele finden, nach welchen es sich erweist, daß bereits eine mittlere Begabung zur Schulebildung genügt. Gustav Magnus war sicher kein Physiker ersten Ranges, unbeschadet der Tüchtigkeit, die man ihm zuschreiben darf, und er hat dennoch eine ungemein einflußreiche Schule gehabt, denn fast die ganze Physikergeneration des letzten Vierteljahrhunderts in Deutschland ist aus seiner Schule hervorgegangen. Und um ein Beispiel aus einem ganz anderen Gebiete menschlicher Betätigung zu geben: während ein so großer Meister wie Böcklin völlig der Fähigkeit ermangelte, Schüler auszubilden, hat der als Maler doch recht mäßige Piloty gleichzeitig vier so verschiedene hervorragende Meister, wie Lenbach, Defregger, Gabriel Max und Hans Makart auszubilden vermocht. Also hervorragende Begabung ist zwar ein gutes Hilfsmittel für die Entwicklung einer Schule, aber sie ist nicht unbedingt notwendig; eine mäßig hohe Begabung reicht aus, wenn die anderen Bedingungen gegeben sind.

Welches sind nun diese Bedingungen? Hier sehe ich mich genötigt, von der Chemie in ein ziemlich abgelegenes Gebiet überzutreten, nämlich das der Psychologie. Es soll nur ein ganz kurzer Spaziergang sein, und ich denke, daß ich nur an allbekannte Tatsachen zu erinnern brauche; aber nötig ist es doch.

Ich möchte nämlich betonen, daß von allen Seiten der menschlichen Geistesbetätigung unter unseren heutigen Verhältnissen keine eine relativ unvollkommenere Entwicklung erfährt als die Fähigkeit, zu wollen. Auf

zehn Menschen mit hervorragendem Intellekt kommt höchstens einer mit hervorragendem Willen. Darum werden bei gegebenem Menschenmaterial sich umso höhere Leistungen erzielen lassen, je vollständiger dieser Defekt ergänzt wird.

Hier macht sich nun weiter die psychologische Tatsache geltend, daß Menschen mit nicht hervorragend entwickelter Willensfähigkeit zu viel erheblicheren Leistungen gebracht werden können, als sie für sich ausführen würden, wenn sie sich einem mit hervorragender Willenskraft begabten Menschen anschließen und sich von ihm führen lassen. Der Wille ist mit anderen Worten in einem sehr erheblichen Umfange übertragbar. In der Übertragung des Willens von dem willenskräftigen Lehrer auf den in dieser Richtung noch unentwickelten Schüler liegt das Hauptgeheimnis der schulebildenden Kraft.

Hiebei kann noch eine zweifache Möglichkeit unterschieden werden. Entweder erfüllt der Lehrer den Schüler gänzlich mit seinem eigenen Willen; dann wird dieser dem Meister erhebliche Hilfe leisten können und später auch allein im Sinne des Meisters arbeiten, indem er seine Gedanken, so gut er vermag, weiterführt. Dies ist die unvollkommenere Form der Schulebildung, denn in diesen Voraussetzungen liegen bereits die Bedingungen für ein baldiges Ende der ganzen Bewegung enthalten. Sie hört auf, wenn der persönliche Einfluß des Lehrers aufhört, oder wenn seine Gedanken erschöpft sind. Solche Erscheinungen sind in der Geschichte der Wissenschaft gar nicht selten; die Beispiele wollen Sie mir erlassen.

Oder der Lehrer sieht seine Hauptaufgabe darin, neben der intellektuellen Ausbildung auch die Fähigkeit des Willens in seinem Schüler zu entwickeln, so daß diese übrig bleibt, auch nachdem der persönliche Einfluß des Lehrers nach der Willens- oder Gedankenseite bereits aufgehört hat. Das ist der ideale Typus des Lehrers. Er ist, wie alle Ideale, selten und meist nicht ganz vollkommen entwickelt. Denn ein solches Verhalten legt dem Lehrer einige Opfer auf. Er muß nicht selten zusehen, wie sein Schüler vermöge der in ihm entwickelten Willensenergie im Verein mit seiner intellektuellen Ausbildung seinem Lehrer voraneilt und sich dann zuweilen sogar die Aufgabe stellt, im Interesse seines eigenen Fortkommens den Lehrer möglichst in den Hintergrund zu drängen. Andererseits wird er allerdings durch die ethisch feiner Veranlagten seiner Schüler oft überreichlich belohnt, indem diese den Dank für das intellektuelle Glück ihrer erfolgreichen Entwicklung, das sie vorwiegend ihrer eigenen ehrlichen Arbeit zuzuschreiben haben, auf den Lehrer übergehen lassen, unter dessen Mithilfe sie es sich erworben hatten.

Wie das auch gehen mag, auf die Tätigkeit eines solchen Lehrers während seiner großen Zeit hat es keinen Einfluß, denn diese steht unter der Wirkung eines weiteren Faktors, der gleichfalls nicht fehlen darf, und den ich auch in allen Fällen habe nachweisen können, in denen mir möglich war, die erforderlichen Nachrichten zu beschaffen. Dieser Faktor heißt Begeisterung des Lehrers für seinen Gegenstand. Ohne den Überschuß von Energie, der sich in der vollständigen Hingabe des Mannes an die selbstgewählte Aufgabe, unter Mißachtung äußerer Vorteile, ja der Gesundheit kennzeichnet, ist es nicht möglich, derartige Empfindungen bei dem Schüler wachzurufen, und damit fällt das ausgiebigste Hilfsmittel fort, auf dem die Bildung der Schule beruht.

Außer diesen drei Grundbedingungen gibt es noch einige andere, wie Organisationstalent, rednerische Begabung, persönliche Liebenswürdigkeit u. dgl.; sie sind mehr oder weniger nützlich, scheinen aber nicht von so maßgebender Bedeutung zu sein wie die erstbesprochenen. Nur auf einen Punkt möchte ich im Zusammenhang mit einer



früheren Bemerkung noch hinweisen. Soll die Schule von Dauer sein, so muß dem Lehrer eine nicht geringe Weite und Mannigfaltigkeit des wissenschaftlichen Denkens und eine gewisse Unbefangenheit bezüglich eigener Ansichten eigen sein. Eine persönliche Schule läßt sich zwar auch in einem ziemlich engen wissenschaftlichen Gedankenkreise bilden; sie wird aber bald aussterben. Je mannigfaltiger die Aufgaben sind, für die sich der Lehrer interessiert und seine Schüler zu erwärmen weiß, umso länger wird sein Einfluß dauern. Kommt dazu seinerseits die Fähigkeit, sich dem begabten und erfolgreichen Schüler gegenüber rechtzeitig zurückzuziehen und ihn, nachdem er gehen gelernt hat, seinen eigenen Beinen mehr und mehr zu überlassen, so sind die Bedingungen der Bildung einer dauernden Schule gegeben. Äußere Umstände spielen hierbei keine sehr erhebliche Rolle mehr; die Schüler, welche aus Amerika, England oder Spanien zu Liebig pilgerten, wußten zuweilen von Gießen nichts mehr, als daß es irgendwo in Deutschland liege.

Die hier besprochenen Eigenschaften eines erfolgreichen Lehrers sind einigermaßen verschieden bezüglich ihrer Entwicklung mit dem Lebensalter. Während Begeisterung eine Eigenschaft der frühen Jugend ist, wird man auf Weitsichtigkeit und Unbefangenheit erst in späteren Jahren rechnen können, wobei indessen namentlich die letztere in höherem Alter wieder leicht schwindet. So findet sich der Schwerpunkt der Lehrertätigkeit bei verschiedenen Männern je nach ihrer Persönlichkeit in verschiedenem Alter, jedoch am meisten immerhin in den jüngeren Jahren des Mannesalters. Gegen Ende des Lebens pflegt die Lehrfähigkeit viel früher zu erlöschen als die wissenschaftliche Produktivität.

Hieraus ergibt sich, so theoretisch diese Betrachtungen auch aussehen mögen, ein überaus wichtiges praktisches Resultat, dessen Beachtung ich namentlich allen denen an das Herz legen möchte, die direkt oder indirekt mit der Leitung der wissenschaftlichen Angelegenheiten des Landes zu tun haben. Es heißt: gebt der Jugend freie Bahn! Liebig war durch die Gunst seines Großherzogs auf die dringende Empfehlung Alexander v. Humboldts mit 21 Jahren Professor in Gießen geworden, zum Entsetzen aller ordentlichen Leute, und wie glänzend hat sich dies Wagnis bewährt!

Natürlich werden Sie mich fragen, wie das zu machen ist. Die Ausführung ist leichter, als man denken sollte. Als Beispiel nehme ich das, was mir am nächsten liegt, mein eigenes Institut. Amtlich sind dort für rund 80 Studenten drei Assistenten angestellt. Die Zahl erscheint vielleicht hoch, sie ist aber in der Tat zu klein, da mindestens ein Drittel der Studenten mit selbständigen Arbeiten beschäftigt ist und solche den Assistenten natürlich unverhältnismäßig viel mehr in Anspruch nehmen als einfache Übungspraktikanten. Indessen, wenn die Assistenten sich Mühe geben, so können sie den Dienst leisten. Nun befolge ich seit einer Reihe von Jahren die Gewohnheit, außer diesen amtlichen Assistentenstellen noch zwei bis vier private zu unterhalten. Diese Privatassistenten werden nicht etwa für meine persönlichen Forschungen in Anspruch genommen; diese pflege ich auch selbst auszuführen, sondern sie sind an der Unterrichtstätigkeit beteiligt und entlasten so die amtlich angestellten Assistenten. Für jeden von ihnen, die amtlichen wie die privaten, bleibt dadurch reichlich freie Zeit, um sich wissenschaftlich zu entwickeln, selbständige Arbeiten auszuführen und alles zu tun, um aus sich soviel zu machen, als irgend möglich ist. Meine Herren! Wenn ich auf irgend etwas in meiner wissenschaftlichen Tätigkeit stolz bin, so bin ich es auf die glänzende Reihe der Männer, die ich in jungen Jahren aus dem Kreise ihrer Mitstreibenden ausgewählt und in ihrer freien wissenschaftlichen Entwicklung gefördert habe. Diese Reihe beginnt mit den Namen Arrhenius,

Nernst, Beckmann, Leblanc, Bredig und Luther, und ich hoffe, sie ist noch nicht abgeschlossen.

Ähnliches ist so leicht zu machen! In erster Linie ist es natürlich Sorge des Staates, hier das Erforderliche zu tun und die Assistentenstellen nicht als Dienststellen mit voller Belastung, sondern als die wichtigsten Ausbildungsstätten des künftigen Professors zu betrachten und sie daher in solcher Zahl anzusetzen, daß jedem stets genügend freie Zeit für die eigene Entwicklung übrig bleibt. Es ist ja so wenig Geld dazu erforderlich, und dies Geld ist so enorm gut verzinst. Und wo äußere Gründe eine schnelle Entwicklung in dieser Richtung verhindern, da kann die private Tätigkeit so leicht eingreifen. Fünfzehnhundert Kronen jährlich, während dreier Jahre aufgewendet, reichen aus, um dem Staate und der Wissenschaft gegebenenfalls einen Forscher ersten Ranges zu sichern, der im anderen Falle im Einerlei irgend einer niederen Arbeit untergegangen wäre. Und für den Professor, dessen Urteil für die Wahl des jungen Mannes maßgebend ist, gibt es keinen edleren Sport, als aus der Schar der ihm anvertrauten Jünglinge mit aller Sorgfalt den wirklich besten herauszufinden. In Amerika wird soeben ein ähnliches Experiment im größten Maßstabe ausgeführt: einige von den vielen Millionen, welche Carnegie dort der Wissenschaft zur Verfügung gestellt hat, dienen dazu, um mit ihren Zinsen junge, von den Professoren ausgewählte Männer der freien wissenschaftlichen Arbeit zuzuführen.

Vielleicht werden hier sich sorgliche Stimmen vernehmen lassen, die da sagen: durch solche Stellen schaffen wir nur ein wissenschaftliches Proletariat, denn es können doch nicht alle Professoren werden. Dagegen ist zu sagen, daß aus solchen Leuten, die als die besten unter ihresgleichen von den dazu kompetentesten Männern ausgewählt worden sind, niemals Proletariat werden. Wissenschaftliche Proletariat entstehen, wenn ungenügend begabte Jünglinge mit dürftigen Stipendien, welche sie zwingen, den größten Teil ihrer Zeit dem Lebenserwerb zu widmen, sich durch ihre Studienjahre quälen und mit minderwertigen Kenntnissen schließlich aus Mitleid durch das Examen gelassen werden. Aber ein Mann, dessen Begabung bereits offenbar ist, der ferner jahrelang die Möglichkeit gehabt hat, seine Kenntnisse und Fähigkeiten auf das Höchste zu steigern, wird immer seinen Platz im Leben finden. Wird er nicht Professor, so verwertet er seine Fähigkeiten in irgend einem anderen Gebiete wissenschaftlicher Tätigkeit, z. B. in der Technik. Außerdem muß betont werden, daß der Bedarf nach wissenschaftlicher Mitarbeit in unserer Zeit auf allen möglichen Gebieten, insbesondere denen der staatlichen und kommunalen Verwaltungen, in rapider Zunahme befindlich ist, und daß andererseits durch die zunehmende Intensitätssteigerung des Unterrichts an Universität und technischer Hochschule eine Vermehrung der Lehrstellen notwendig gemacht wird, ganz abgesehen von der notwendigen Vermehrung, die bereits durch die Zunahme der Studierenden gegeben ist.

Schauen Sie, meine Herren, doch nach England. Um die immer gefährlicher gewordene Konkurrenz Deutschlands auf verschiedenen Gebieten der Technik abzuwehren, weiß man auf der ganzen Linie nur ein Mittel, und das heißt: Steigerung der wissenschaftlichen Ausbildung. Neben den alten Universitäten Oxford und Cambridge sind jetzt in Manchester, Liverpool, Leeds, Birmingham u. s. w. eine ganze Reihe neuer entstanden, die im Gegensatz zu den literarischen Tendenzen jener die naturwissenschaftliche Forschung in erster Linie pflegen. Und in Amerika macht man sich ernstlich die Hoffnung, wie man in einzelnen Gebieten der Technik das alte Europa überflügelt hat, so auch in der reinen Wissenschaft das gleiche zu erreichen, in dem klaren Bewußtsein, daß eine dauernde technische Überlegenheit nur auf wissenschaftlicher Grundlage möglich ist.

Wenn es sich also darum handelt, die Entwicklung irgend einer Technik zu fördern, so gibt es dazu wirklich kein sichereres Mittel als die Förderung der reinen Wissenschaft; sie allein schafft, wie ich das eben entwickelt habe, die nötige geistige Kapitalgrundlage für eine gesunde Entfaltung.

Also, wenn ich aus diesen allgemeinen Erörterungen einen praktischen Vorschlag zu machen mir erlauben darf: wenn Sie gleichzeitig für die Wissenschaft und die Technik, für die Theorie und die Praxis etwas tun wollen, so gründen Sie statt der Studentenstipendien Assistentenstipendien. Sie haben dabei die eine viel größere Sicherheit, daß das Geld zweckmäßig angewendet wird, und gleichzeitig würden die Erfolge schneller eintreten und ganz bedeutend erheblicher sein.

Nun möchte ich noch schließlich mit einigen Worten auf das zurückkommen, womit ich zu Beginn meines Vortrages mein Unternehmen rechtfertigen wollte. Zwischen der wissenschaftlich-technischen Ausbildung auf der Hochschule und der erfolgreichen technischen Betätigung liegt noch ein breiter Zwischenraum in der Ausbildung des jungen Mannes, den zu überbrücken es noch nirgendwo eine allgemeine Lehranstalt gibt. Die Ausbildung auf der Hochschule kann unmöglich so ins Einzelne gehen, daß dem künftigen Soda- oder Porzellanfabrikanten die Besonderheiten seines Betriebes beigebracht werden könnten.

Am nächsten kommt noch die wissenschaftliche Ausbildung dem technischen Zwecke in dem Forschungslaboratorium einer Farbfabrik, wo die synthetisch-organischen Arbeiten der Hochschule fast unmittelbar fortgesetzt werden können. Aber derartige Fabriken brauchen auch Betriebschemiker; sie helfen sich damit, daß sie diese aus dem Rohmaterial, den von der Hochschule gekommenen Chemikern, selbst ausbilden. Ein solches Verfahren ist gut ausführbar, wo der Bedarf an Chemikern sich in der Nähe der Hundert, darüber oder darunter, bewegt, aber nicht in kleineren Betrieben. Das Gleiche gilt für zahlreiche andere Industrien, welche wissenschaftliche Hilfskräfte brauchen. Meist sind deren nur einige wenige nötig, und was man haben will, ist ein bereits ausgebildeter Mann, der sich in einigen Tagen oder Wochen in den Betrieb einarbeiten kann, nicht ein bloßer Anfänger.

Es besteht somit ein unzweifelhaftes Bedürfnis nach einer Ausbildungsgelegenheit für ausstudierte Männer, die sich der Technik widmen wollen, welche sich zwischen Hochschule und Betrieb einschiebt, und wo insbesondere die eigentlich technisch-wirtschaftlichen Kenntnisse und Fertigkeiten erworben werden können. Zunächst ist es ganz klar, daß die Hochschulen mit dieser Aufgabe nicht belastet werden können; soll noch eine Fachschule für jede besondere Industrie mit ihnen verbunden werden, so ent-

steht ein Koloß, der nicht mehr lebensfähig ist. Sodann aber treten die unmittelbaren wirtschaftlich-pekuniären Interessen in diesem Stadium derart in den Vordergrund, daß schon dadurch sich eine solche Anstalt zur Angliederung an die allgemeineren, sagen wir meinetwegen idealeren Zwecken gewidmete Hochschule nicht eignen würde.

Schon vor einiger Zeit habe ich nun darauf hingewiesen, daß einzelne Gebiete der Technik bereits aus eigener Kraft diese Aufgabe zu lösen begonnen haben.

So hat sich eine Gruppe von großen Fabriken, die sich mit der Herstellung von Sprengstoffen, Waffen und Munition beschäftigen, zur Gründung eines gemeinsamen wissenschaftlich-technischen Instituts vereinigt, welches gleichzeitig zweien Zwecken dient. Einerseits werden in diesem Institute solche wissenschaftliche Arbeiten ausgeführt, welche für die verschiedenen Betriebe selbst von unmittelbarem oder mittelbarem Nutzen sind; andererseits finden die Männer, welche unter der Leitung des Direktors mit derartigen Arbeiten beschäftigt gewesen sind, früher oder später Verwendung und Anstellung in den betreffenden Fabriken.

Dieser Grundgedanke scheint mir nun der mannigfaltigsten Entwicklung fähig. Wenn die beteiligte Industrie derartige Ausbildungs- und Forschungsstätten für ihre Zwecke errichtet, so erreicht sie das, was jene sehr großen chemischen Fabriken unter ihren abnorm günstigen Verhältnissen erzielen. Wie mannigfaltig eine solche Anstalt benutzt werden kann, etwa zur Prüfung und Ausbildung von Erfindungen, zur Beschaffung wissenschaftlicher Grundlagen für die Beeinflussung der Gesetzgebung, zur Ausarbeitung allgemein verbindlicher analytischer Methoden u. s. w. wird Ihnen, meine Herren Praktiker, wahrscheinlich alsbald besser vor Augen treten, als ich es Ihnen entwickeln könnte. Es handelt sich um die Benutzung des Prinzips, dem die großen chemischen und elektrotechnischen Fabriken ihre Erfolge verdanken: kommerzielle Organisation der wissenschaftlichen Arbeit.

Mit dieser Anregung lassen Sie mich schließen. Ich fürchte, mich schon zu weit in praktischen Fragen vorgewagt zu haben, zu deren allseitiger Beurteilung mir die Grundlagen fehlen. „Leicht beieinander wohnen die Gedanken, doch hart im Raume stoßen sich die Sachen“, werden Sie mir mit dem Dichter zurufen. Ich weiß das, meine Herren, aus eigener Erfahrung. Aber ich weiß auch, daß gerade wegen seiner Leichtigkeit der Gedanke die Pflicht hat, in die freie Luft der Möglichkeiten hinauszufiegen. Kann er von seiner Höhe auch nicht jede Einzelheit erkennen, so gewinnt er doch andererseits eine leichtere Übersicht über das Ganze. Und so schließe ich nicht ohne die Hoffnung, daß auch hier aus der Theorie sich einiges für die Praxis ergeben könnte.



## Elemente, Verbindungen, Mischung, Lösung.

Vortrag, gehalten am 19. Dezember 1904 von Professor Dpl. Chem. Jos. Klandy.

Die Aufgabe dieses Vortrages könnte bezeichnender als die Antwort auf die Frage nach dem „Stoff an sich“ beschrieben werden. Warum erscheint uns der Stoff, wodurch und wie erscheint er uns? Dadurch stellt sich natürlich sofort auch die Frage ein: Was ist der Stoff? Eine gefährliche Grenzfrage der Naturforschung, deren Beantwortung unendlich leicht in das schrankenlose Gebiet der freien Gedanken führt. Wir wollen auch darum diese Grundfrage etwas zurückstellen und beginnen mit dem „Warum“, mit „uns“ selbst.

Wie immer die Natur sein mag, was immer in ihr vorhanden ist, wir wissen es nicht und können es auch nie wissen, denn wir empfinden örtlich und sachlich nur einen Teil ihres Inhaltes und ihres Wirkens, nämlich nur das, was uns Menschen die Sinnesorgane und Sinneswerkzeuge, die Gedankentransformatoren, zu vermitteln imstande sind. Wir empfinden eine Fülle von tatsächlichen und symbolischen Eindrücken, von Naturereignissen als Gedanken, wir ordnen und ergänzen diese, auf daß sie parallel verlaufen mit den Beobachtungen in der Natur, mit dem Naturgesetze im individuellen Bilde desselben; damit haben wir uns aber erschöpft, wir haben das Rätsel gelöst, soweit dies Menschen können, wir haben unser Ziel der Naturforschung erreicht. Weiter können unsere Gedanken wohl gehen, aber was sie weiter fördern, läßt sich nicht mehr an dem Verlaufe der Naturereignisse als richtig erproben; wir sind im Gebiete der freien Gedanken, auf welchem die Mehrheit der gebildeten Menschen allein entscheidet.

Was die Naturforschung wollen kann, ist gleichsam eine Projektion der Naturereignisse auf uns, und in dieser Projektion werden so manche Formen verschwinden oder unkenntlich. Zu einer solchen Projektion ist merkwürdigerweise nur eine Größe im Weltall befähigt, die Energie, und von der Projektion zum wahren Ereignisse führt nur ein Gedankenweg, die Mathematik. Diese lehrt uns die Begriffe kennen, die energiebildend sind, die Elemente der „Welt für uns“, die Grunddimensionen und die zusammengesetzten Begriffe überhaupt, welche, uns nur symbolisch zugänglich, im Weltgeschehen eine Rolle spielen und sich durch Multiplikationen, bzw. Potenzierungen der Grunddimensionen für unser Erkennungsvermögen bilden.

Nach dem heutigen Stande der Naturforschung ist es unzweifelhaft, daß nur „drei Elemente“ die Welt bauen und bilden: die Länge, die Masse und die Zeit.

Wir empfinden diese nicht, wiewohl wir es ohne kritische Gedankenprüfung glauben. In jedem Täuschungsfalle sind es nur Änderungen einer Energie oder gleichzeitige Einwirkungen mehrerer Energien auf uns, welche die falschen Vorstellungen erweckten, wie man leicht beweisen kann. Immer empfinden wir nur Energieaufnahmen oder Abgaben, entweder zufällig volle Werte des Geschehens oder zumeist nur, allenfalls auch trans-

formierte Bruchteile, die unfreiwillig oder wie beim Experiment (z. B. einer Messung) freiwillig auf uns oder von uns gerichtet sind. Von diesen für uns aktiven Bruchteilen der Energiewandlung eines Ereignisses empfinden wir aber, und dies ist wesentlich, auch die Richtungen gleichzeitiger Energieeindrücke im dreidimensionalen Raume, bzw. den Winkel, den dieselben bilden, ferner die Richtungen und die Reihenfolge nicht gleichzeitiger Eindrücke und endlich auch die Stärke und Art der aktiven Energie. Zudem kommt noch der Umstand hinzu, daß fremde oder von uns selbst erzeugte Energie vermag, unseren eigenen Ort im Raume zu verändern, derart, daß wir die Richtung der aktiven Energie von irgend einer stabilen Quelle freiwillig zu ändern vermögen, wodurch neues Vergleichsmateriale für unsere Gedanken geschaffen wird.

Solcher Art entsteht die Wahrnehmung der Länge oder vielmehr einer Projektion derselben durch Vergleich der Richtungen zweier gleichzeitiger Energiequellen, der Fläche durch Vergleich dreier, des Raumes durch Vergleich vierer solcher Quellen. Mathematische Hilfsmittel führen erst zur Ermittlung der wahren Länge, mit Hilfe welcher wir unter Energieaufwänden faktische Längenmessungen vornehmen können, der direkten Beobachtung ist aber die Länge nicht zugänglich, ihr Begriff muß erst erlernt werden. Ohne zwei Fixpunkte verschwindet die Wahrnehmung. Dieselbe Logik führt zum Begriffe der Geschwindigkeiten, wenn eine der Quellen sich bewegt.

Auch diese sind nur Begriffe, die an sich nicht empfunden werden, sondern nur dann, wenn sie, und dadurch, daß sie Richtungsänderungen von energetischen Eindrücken auf uns erzeugen.

Die Masse ist ebenso ein nicht empfindbarer Begriff. Wir empfinden ihren Ort durch die Richtung der von ihr zu uns abströmenden strahlenden und anderen Energie, wir empfinden diese Energien als Eigentümlichkeiten dieses Ortes, den wir Masse nennen, von ferne durch gewisse Sinnesorgane, und wir empfinden die Masse durch ihren Widerstand, den sie einer Bewegung entgegensetzt, vollends, wenn wir uns gegen eine Masse bewegen. Jede Masse hemmt die Geschwindigkeit gegen sie, indem sie Bewegungsenergie in entgegengesetzter Richtung, also rückwirkend erzeugt. Dadurch entstehen Reflexeindrücke auf uns, welche den Begriff der undurchdringlichen Materie seinerzeit veranlaßt haben. Dieser Begriff herrscht heute noch ohne zureichende Notwendigkeit, weil er bequem für das Denken ist.

Nun endlich das dritte Element, die Zeit. Daß dieser Begriff nicht empfindbar ist, bedarf wohl keines Beweises. Es ist ein Ordnungsbegriff für die unfassbare Stetigkeit der Ereignisse, von denen wir die größten, sichtlich ununterbrochenen, die Bewegungen der Himmelskörper als gleichmäßig annehmen, ohne diese Gleichmäßigkeit anders beweisen zu können als durch die Übereinstimmung mit

energetischen Richtungsänderungen, die wir durch künstliche Energiequellen scheinbar konstanter Art erzeugen (Chronometer).

Diese nur scheinbar empfindbaren Elemente, Länge, Masse und Zeit, multiplizieren und potenzieren sich in unendlicher Mannigfaltigkeit, und jedes solche Produkt bildet eine Größe bestimmter Dimension, welche ein Begriff für uns sein kann und dann einen besonderen Namen erhält. Direkt empfinden können wir nur ein Produkt, die Energie. Wir wollen für weitere Betrachtungen die Länge  $L$ , die Masse  $M$  und die Zeit  $T$  nennen. Bei wenigen Produkten könnten überhaupt Zweifel auftauchen, ob wir sie empfinden, z. B. bei der Fläche  $L^2$ , dem Raume  $L^3$ , den Geschwindigkeiten, mit denen sich eine Länge, eine Fläche oder ein Raum verändern  $L T^{-1}$ ,  $L^2 T^{-1}$  und  $L^3 T^{-1}$ , weil wir doch diese Veränderungen zu sehen glauben. Stets wird aber die nähere Betrachtung ergeben, daß wir doch nur Richtungen von Energieeindrücken tatsächlich sehen. Von anderen Produkten, z. B. von Masse mit Länge und Zeit, gar in höheren Potenzen, wird wohl kein Mensch sich mehr eine Vorstellung in der Natur machen können, wohl aber symbolisch. Nur die Wirkungen solcher Produkte nehmen wir dann wahr, wenn dieselben zu aktiven Energien führen. Am klarsten scheint uns die Wirkung der sogenannten Kräfte zu sein, zu denen die Bewegungsgröße, das Gewicht, die Spannung, der Druck, die Temperatur, die elektromotorische Kraft, die Lichtstärke und das chemische Potential gehören, welche aber ganz verschiedene Dimensionen haben und darum nicht untereinander vergleichbar sind. Sie haben aber das eine gemeinsam, daß sie die Ursache der Energieänderungen und damit die Ursache des Geschehens für uns sind.

Das einzig sinnlich wahrnehmbare und mit den Sinneswerkzeugen abgebbare Produkt ist die Energie  $M L^2 T^{-2}$  oder  $\frac{M L^2}{T^2}$ .

So innerlich verschieden sie als mechanische, thermische, elektrische, strahlende und chemische Energie scheint, ist sie doch ein einziger Begriff, ein und dasselbe. Nur homogen ist sie nicht immer, indem sich das Produkt  $\frac{M L^2}{T^2}$  in verschiedene zwei Faktoren zerlegen kann, der eine ist die Kraft, der andere bestimmt dann die Menge. Zerlegt, erscheint sie uns also verschieden, als mechanische Energien, als Wärme, Elektrizität, Licht und als stoffliches Wesen; als Ganzes ist es immer dasselbe, das einzige im Weltgeschehen, was die Sinne des Menschen her- und hingeben können, die Ursache und das Wesen des Lebens und des Erkennens.

Die Begründung dieser Behauptung ergibt sich zunächst aus der Tatsache, daß sich überall, wo wir etwas empfinden, Energiewandlungen vollziehen, und umgekehrt wir nichts empfinden, wo keine solchen vor sich gehen. Beispiele könnten zu Tausenden gefunden werden. Wir können aber noch tiefer in das Geheimnis dringen, wenn wir „uns selbst“ studieren. Wir empfinden direkt vor allem nichts, was ruht, ob fern oder nah; die Bewegung, die Zeit muß also eine Rolle spielen. Wir empfinden ferner weder die Länge noch die Masse noch die Zeit allein, wir empfinden nur Bewegungen der Masse durch die Länge gegen unsere Sinnesorgane. Wir empfinden aber auch Bewegungen nicht, wenn sie konstante Geschwindigkeiten und gleiche wie wir haben, wie z. B. die Bewegungen unserer Erde. Die Geschwindigkeiten müssen sich also ändern, d. h. es müssen (positive oder negative) Beschleunigungen vorhanden sein, wenn wir etwas direkt empfinden sollen. Bewegungen gegen uns können aber nur in der Bewegung von Massen bestehen, oder müssen sich mindestens auf die Massen unserer Sinnesorgane übertragen. In unserer drei-

dimensionalen Welt müssen diese Bewegungen durch den Raum erfolgen, müssen also mit der Fläche des Querschnittes des bewegten Raumes auf uns auftreffen. Diese auftreffende Fläche, sei sie nun von einer Schallwelle oder einem Lichtstrahl oder von einer Berührung mit einer Masse herührend, muß sich schwingend bewegen, sie muß also eine Beschleunigung haben, welche sich der Masse einer Fläche von uns (Trommelfell, Netzhaut, Haut u. s. w.) mitteilen muß. Die Empfindung muß also von dem Produkte einer Masse in eine Flächenbeschleunigung bestimmt sein. Die Fläche hat nun die Dimension  $L^2$ , die Flächen-  
geschwindigkeit  $\frac{L^2}{T}$  und die Flächenbeschleunigung  $\frac{L^2}{T^2}$ . Das

Produkt mit der Masse ist daher  $\frac{M L^2}{T^2}$  die Energie. Wir können nur für Energie empfindlich sein, für ein Gewicht zweiter Dimension, nachdem das Gewicht das Produkt ist aus der Masse in die Beschleunigung des Weges. Am geeignetsten für uns ist die schwingende Bewegung, als Licht und Schall sowie als Wärme, weil bei dieser die Geschwindigkeitsänderungen periodisch stets zu positiver und negativer Erschöpfung durch einen Maximalwert führen. Polarisierte Strahlen müssen sich naturgemäß anders verhalten wegen der geänderten Schwingungen im Querschnitte, und vielleicht kann darum die lebende Substanz spezifische Wirkungen auf polarisiertes Licht ausüben.

Damit sind wir wieder zum Ausgangspunkte unserer Betrachtungen zurückgeleitet worden. Wir können jetzt die Frage beantworten, ohne uns in das uferlose Gedanken-gebiet zu verlieren: Was ist ein Stoff? Ein Stoff ist derjenige Massenkomplex, welcher auf unsere Sinnesorgane vermöge jenes Energieinhaltes wirkt, welchen wir noch nicht besonders als mechanischen, thermischen, elektrischen oder strahlenden vergeben haben. Wir bezeichnen diesen Energieinhalt als chemischen.

Nunmehr ist aber auch die Antwort auf die Frage gegeben, wodurch der Stoff auf uns wirkt. Sobald das stoffliche Wesen in einem eigenen Energieinhalt beruht, muß der Stoff eben auch eine eigene Kraft, als die Ursache aller chemischen Erscheinungen, besitzen, und diese Kraft nennen wir das chemische Potential, die chemische Affinität oder die chemische Verwandtschaft. In jenen Gebieten, wo keine Differenzen dieser Kraft bestehen, herrscht Ruhe, sobald aber Differenzen bestehen, tritt eine stoffliche Veränderung auf, eine Wandlung eines Stoffes in sich oder eine chemische Reaktion mehrerer Stoffe. Der Ausgleich der Kräfte geschieht selbstverständlich nur durch Energieübergänge bis zur Gleichheit der Kräfte, und das Charakteristische ist, daß solche Energiebewegungen chemischer Art immer nur mit den Massen selbst, also stets unter Stoffwanderungen vor sich gehen. Dadurch unterscheidet sich die chemische von allen anderen Energien, welche von Stoff zu Stoff, unabhängig von letzterem, wandern.

Es erübrigt sich jetzt noch die letzte Frage, welche die umfangreichste Beantwortung verlangt: Wie erscheint uns der Stoff?

Zunächst sei wiederholt, daß wir die direkten energetischen Wirkungen der Kräfte fremder Energien von unseren Beobachtungen gänzlich auszuschließen haben. Es ist also zunächst ganz davon abzusehen, daß ein Körper eine Geschwindigkeit, ein Gewicht, eine Flächen-  
spannung, einen Druck, eine Temperatur, ein elektrisches Potential und eine Lichtstärke hat. Wir bezeichnen kurz die jeweilig gleichzeitig vorhandenen Werte dieser Kräfte in der unmittelbaren Umgebung, mit welchen der Stoff im Gleichgewicht steht, als



die Zustände, in denen sich der Stoff befindet. Es sind aber auch die absoluten Werte der Mengenfaktoren (Kapazitäten) der fremden Energien aus der Beobachtung auszuschließen, als da sind Länge, Fläche, Raum (kurz Form und Größe), Wärmekapazität und Elektrizitätsmenge. Bei der strahlenden Energie fehlt uns dieser Begriff noch. Was dann noch auf uns wirkt, nennen wir die stofflichen Eigenschaften eines Körpers. Bevor wir auf die Betrachtung dieser eingehen, müssen wir feststellen, daß sie sich bei demselben Stoffe in vielen Fällen ändern, wenn sich die Kraftwerte der fremden Energien verändern. Die Eigenschaften eines Stoffes sind sonach häufig Funktionen der nichtchemischen Kräfte, der Zustände. Wir können also stets nur dann von stofflichen Eigenschaften sprechen, wenn wir alle gleichzeitigen Zustandswerte nennen. Nach der Erfahrung genügen zu meist die Werte des Druckes und der Temperatur, aber nicht immer allein. Es läge nun nahe, die Nullzustände der Kräfte fremder Energien anzustreben, um die stoffliche Eigenschaft rein zu erhalten.

Dies ist aber nur bezüglich der Wärme, der Elektrizität, der kinetischen und der strahlenden Energie denkbar. Bei den potentiellen Formen der mechanischen Energien versagt diese Methode, da wir Gewichte und ähnliche Kräfte, Spannungen und Drücke nicht absolut beheben können, umso weniger bei den letzteren beiden, wenn wir die Wärme entziehen, da die Natur sich dem Versuch entgegensetzt. Wir müssen also, übrigens auch noch aus anderen Gründen, damit rechnen, daß wir Zustandswerte veränderlichster Art immer zugegen haben. Die Methode der Chemie ist damit gegeben. Wir müssen die stofflichen Eigenschaften bei möglichst verschiedenen Zuständen beobachten und aus den Beobachtungen jeder einzelnen Eigenschaft, deren Veränderlichkeit durch die einzelnen und zusammengesetzten, möglichen Kraftwerte aller fremden Energien mathematisch klarlegen. Dies ist die erste Aufgabe der allgemeinen Chemie. Die zweite Aufgabe, die gegenseitigen Beeinflussungen der verschiedenen Stoffe, wieder unter allen denkbaren Zustandskombinationen, zu erforschen, kann in diesem Vortrage, der nur vom „Stoffe an sich“ handelt, nicht besprochen werden. Dieser Aufgabe sollen eben die folgenden Vorträge gerecht werden.

Unserem Thema zufolge müssen nunmehr die engeren Fragen gestellt werden: „Welches sind die Eigenschaften eines Stoffes unter bestimmten Zuständen“ und „Wie verändern sich diese einzelnen Eigenschaften bei Zustandsänderungen?“

### I.

Die Beobachtungen ergeben die Tatsache, daß die stofflichen Eigenschaften im allgemeinen wesentlich darin bestehen, daß die Quotienten verschiedener Faktoren (Kraft- und Mengenfaktoren) zweier voneinander verschiedener fremder Energien, welche der Stoff enthält, unter gleichen Zuständen konstante Werte besitzen. Zustandsänderungen ändern diese Werte nach bestimmten Gesetzen, unter Umständen gleichzeitig aber auch einen ganzen Komplex anderer Eigenschaften, eventuell auch alle wesentlichen. Im letzten Falle hat sich der Stoff umwandelt (Dissoziation oder Polymerisation). Die Häufigkeit dieses Falles einesteils, besonders aber der Umstand, daß die genannten Konstanten, bei gleichen Zuständen an zahllosen Stoffproben gemessen, durchaus verschiedene Werte besitzen, beweist zunächst, daß es außerordentlich viele, vermutlich unendlich viele Stoffe gibt. Vergleicht man die genannten Quotienten der einzelnen Stoffe

bei gleichen Zuständen untereinander, so lassen sich heute schon in vielen Fällen Beziehungen finden zwischen bestimmten, von der Natur des Stoffes abhängigen Gewichtsmengen desselben und diesen Quotienten bei bekannten Zuständen. Die Feststellung der Verhältniszahlen jener Gewichtsmengen aller bekannten Stoffe, welche gleiche Quotienten bei gleichen Zuständen, also eine gleiche chemische Eigenschaft bedingen, führte zum soliden Fundament der Chemie, zur Feststellung der sogenannten Molekulargewichte, Atomgewichte und Äquivalentgewichte. Aus diesen Ziffern entwickelte sich die Hypothese über die Moleküle und die Atome und deren Verkettung durch Bindungen der freien Wertigkeiten (Valenzen). Diese Hypothese hat uns bisher sehr dankenswerte Dienste geleistet zur Vereinfachung des Vorstellungsbildes eines stofflichen oder thermischen Vorganges, besonders im Vereine mit der sogenannten kinetischen Gastheorie. Es ist weder unsere Aufgabe, diese Hypothese zu kritisieren, noch sie zu verteidigen, es lohnte mangels zureichender Beweismittel derzeit die Mühe nicht. Wird sie einmal als richtig bewiesen, dann ist es sehr erfreulich, dann nehmen wir von einem geistig schon früher eroberten Gebiet tatsächlichen Besitz, fällt sie aber einmal, und man hört in neuerer Zeit verdächtig oft die Axt, dann tritt an ihre Stelle eine andere Hypothese oder keine zunächst, das Gebäude der modernen Chemie ist damit durchaus nicht untergraben. Die moderne Chemie ruht nicht auf einer Hypothese, sondern nur auf experimentell sichergestellten, unwandelbaren Tatsachen, auf den Messungen der Masse, der Länge und der Zeit. Was wir behaupten, haben wir gewogen und gemessen, nur was wir noch nicht wägen oder messen können, das bauen wir im Geiste zwar auf die Hypothese, halten es aber ängstlich getrennt von unserer soliden Ware, die der Mathematiker überprüft hat. Die andere Ware ist unser Halbprodukt, unser Vorrat an Rohware, die die moderne Chemie noch zu bearbeiten hat. Der Kernpunkt der Atomhypothese und deren schönste Erfolge werden in dem siebenten Vortrage über Konstitution und Synthese besonders entwickelt werden. In diesem Vortrage soll die Hypothese an geeigneter Stelle nur so weit gestreift werden, als es das Verständnis der Zeichensprache der Chemiker verlangt.

Wir können nun auf die stoffkennzeichnenden Quotienten der Energiefaktoren und deren Abhängigkeit von den Zuständen im besonderen eingehen. Die bestbekannten und besterforschten Quotienten, die hervorragend stoffkennzeichnend sind, sind die Quotienten der Energie-Mengenfaktoren (Kapazitäten) durch das Gewicht (Schwerkraft der Masse). Von klassischem Werte für die Chemie sind besonders drei dieser Quotienten geworden, in welchen der Zähler die Mengenfaktoren der Volumsenergie, der Wärme und der Elektrizität bildet, also das Volumen, die Wärmekapazität und die Elektrizitätsmenge. Deren Studium hat die wichtigsten Grundgesetze der Chemie geboren.

a) Quotient:  $\frac{\text{Volumen}}{\text{Gewicht}}$ , das Volumen der Ge-

wichtseinheit, der reziproke Wert des sogenannten spezifischen Gewichtes, welches als Relativzahl auch Dichte genannt wird, ist bei jedem Stoff ein anderes. Bei demselben Stoffe übrigens auch anders unter verschiedenen Zuständen, namentlich bei verschiedenen Drücken und Temperaturen. Im allgemeinen wirkt die Zustandsänderung stetig auf das Volumen, bei scharf bestimmten, zusammengehörigen Werten von Druck und Temperatur jedoch sprunghaft bedeutend, unter ebensolchen Sprüngen im Energievorrat des Stoffes. Druck und Temperatur sind in

diesen Punkten Funktionen voneinander, aber auch von der stofflichen Natur. Die Temperaturen, bei welchen solche Sprünge bei einem willkürlich gewählten äußeren Druck (1 Atm.) auftreten, nennen wir Schmelzpunkt und Siedepunkt. Sie begrenzen die Formarten, unter denen uns derselbe Stoff erscheint, die Aggregatzustände, den festen, flüssigen und gasförmigen Zustand, wobei das letztere Wort, um Verwechslungen mit wirklichen Zuständen zu vermeiden, besser durch „Formart“ zu ersetzen wäre. In jedem Gebiete des Druckes verschieben sich natürlich die Grenztemperaturen der Formarten, die Schmelz- und Siedepunkte. Der erstere aber nur sehr wenig. Wächst der äußere Druck immer mehr bis schließlich zum sogenannten kritischen Druck, welchem dann die kritische Temperatur entspricht, so wird der Sprung im Volumen und dem Energievorrat immer kleiner, bis er bei den kritischen Zuständen verschwindet, die Formarten verlaufen stetig ineinander und gehorchen dann demselben Gesetze der Volumsänderung mit den Zuständen. Unterhalb der kritischen Temperatur gelten für alle Stoffe getrennte Gesetze für die Volumsänderung mit den Zuständen. Innerhalb derselben Formart verlaufen die Volums- und Energieinhaltsänderungen bei steigenden Temperaturen und äußeren Drücken zwar stetig, jedoch kennen wir heute ein einfaches Gesetz nur für die volumsempfindlichste, die gasförmige Formart, für die Gase. Dieses Gesetz besagt, daß das Volumen  $v$  mit dem äußeren Drucke  $p$  und der absoluten Temperatur  $T$  (Celsiusgradlängen von  $-273^{\circ}$  C. an gezählt) in folgender Beziehung steht:  $v = R \cdot \frac{T}{p}$ , wobei  $R$  eine

nur von den gewählten Stoffen, Stoffmengen und Einheiten abhängige Konstante ist. Diese Gleichung, welche gewöhnlich in der Form  $p \cdot v = R \cdot T$  gebraucht wird, ist eine Fundamentalgleichung der modernen Chemie und heißt die Gasgleichung schlechtweg. Aus dem Gebiete der flüssigen und festen Formarten wären noch besonders hervorzuheben die eigentümlichen Verhältnisse zwischen äußerem und innerem Drucke. Der äußere Druck stellt sich nicht, wie man erwarten könnte, bei jeder Temperatur gleich mit dem inneren Drucke, sondern erst beim Siedepunkte. Unterhalb des Siedepunktes ist stets der innere Druck, der Druck von innen nach außen, der Dampfdruck, so genannt, weil mit diesem Drucke durch Lösung stets Dämpfe nach außen trotz des größeren Gegendruckes entweichen, kleiner. Erst beim Siedepunkte, also an der Grenze der flüssigen Formart, herrscht Gleichheit zwischen dem äußeren und dem Dampfdrucke. Der Dampfdruck ist also in nicht gasförmigen Formarten unterhalb des Siedepunktes unabhängig vom äußeren Drucke. Doch auch dieses Gesetz hat eine stoffliche Begründung. Er ist dennoch abhängig, wenn der äußere Druck vom gleichen Stoff in gasförmiger Formart ausgeübt wird, nur stellt sich das Gleichgewicht der stoffgleichen Drücke nicht dadurch her, daß der Dampfdruck steigt, sondern dadurch, daß der äußere Druck durch Kondensation von Gasen sinkt. Darauf beruht die Verflüssigung der Gase durch Druck, welche natürlich nur unter dem kritischen Zustand möglich ist. Die Einzelheiten dieser Erscheinung gehören in die Phasenlehre.

Noch eine stoffliche Eigenschaft ist hier zu erwähnen, welche allerdings nur parallel läuft mit der Änderung des Volumens der Gewichtseinheit mit der Temperatur, und zwar in allen Formarten, die Eigenschaft des ungleich veränderlichen Gesamt-Energieinhaltes durch die Temperatur, der bedeutende Energieaus- oder -Eintritt, z. B. gemessen im Wärmemaße beim Abkühlen oder Erwärmen. Je größer das Volumen der Gewichtseinheit wird, d. h. je weniger konzentriert, je dünner der Stoff wird, je mehr er sich dem Gaszustande nähert, desto größer wird der Energieinhalt,

umgekehrt, je dichter, je konzentrierter der Stoff wird, desto kleiner wird der Energieinhalt. Jeder Übergang im Sinne: fest, flüssig, gasförmig bedingt daher Energieaufnahme von außen und umgekehrt. Natürlich gilt dasselbe für den Übergang von verdichteten in verdünnte Gase und zurück, kurz auch für Expansions- und Kondensationsarbeiten. Man kann sich dies durch Kapazitätsänderungen bei konstanter Temperatur verbildlichen, welche dann Entropie genannt werden. Besonders interessant sind die sprungweisen Energieinhaltsänderungen beim Siede- und Schmelzpunkte, die Verdampfungs- oder Kondensations- und die Schmelz- oder Erstarrungswärme. Dieselben werden natürlich beim kritischen Drucke gleich Null, müssen sich also mit dem Drucke (bzw. der damit wechselnden Temperatur) ändern, und zwar bei jedem Stoffe verschieden, weil sowohl die Energieinhalte als die kritischen Zustandswerte bei jedem Stoffe andere sind.

Kehren wir nun zurück zu den Gasen, bei denen das Volumen sich nach der Gasgleichung  $v = \frac{R T}{p}$  ändert, so

ergab die nähere Untersuchung aller Stoffe, daß das Volumen der Gewichtseinheit der Stoffe verschieden ist. Es konnte nun auch jenes Gewicht der verschiedenen Stoffe festgestellt werden, welches das gleiche Volumen einnimmt, also das spezifische Gewicht oder bei Vergleichen der Gewichte mit einem frei gewählten Gase (Luft u. s. w.) die Dampfdichte. Die Erfahrung hat nun ergeben, daß die Dampfdichten aller Stoffe in einem einfachen Verhältnisse stehen zu jenen Mengen, in welchen sich die zwei Stoffe chemisch miteinander verbinden, den sogenannten Äquivalentgewichten. Die Gewichte gleicher Dampfvolumen unter gleichen Zuständen hatten sonach eine nahe Beziehung zum Geheimnisse der sich verbindenden Stoffmengen. Man stellte also die Dampfdichtenwerte zusammen, verglich sie, indem man jene des spezifisch leichtesten Gases, des Wasserstoffes, gleich zwei setzte (darum, weil man bei chemischen Prozessen, wenn man 1 gewählt hätte, mit der Ziffer  $\frac{1}{2}$  rechnen

hätte müssen und Brüche vermieden werden sollten), und erhielt so Zahlen für alle Stoffe, welche den Gewichten jener kleinsten Teile proportional sein mußten, welche erfahrungsgemäß bei chemischen Vorgängen in Wechselwirkung traten. Diese kleinsten Teile, in welche man sich jeden Stoff zerlegbar denken muß, würden erst bei weiterer Teilung (in sogen. Atome) einen stofflichen Zerfall ergeben. Es müssen aber dann die gewonnenen Bruchstücke des Stoffes mit anderen anwesenden Stoffteilchen oder Bruchstücken desselben sofort wieder zu neuen, räumlich existenzfähigen kleinsten Teilchen zusammentreten. Darin besteht ein chemischer Prozeß. Die kleinsten räumlich existenzfähigen Teilchen irgend eines Stoffes, welche also als irgendwelche Bruchstücke nur im Momente des chemischen Prozesses, nicht aber darüber hinaus bestehen können, nannte man Moleküle.

Über die wahren Größen lassen sich mit ziemlicher Sicherheit mathematische Schlußfolgerungen aus gewissen Naturgesetzen ziehen. Die Durchmesser dieser Moleküle sind im Gaszustande 1:6 bis 15 Zehnmilliontel eines Millimeters. Wir können sie daher heute nicht sehen und werden dies voraussichtlich noch lange nicht können, darum ist alles Hypothese, was wir uns etwa über deren Formen vorstellen. Mit diesen kleinen Größen wollen wir uns also nicht befassen und bei den meßbaren verbleiben.

Das Verhältnis der Dampfdichten, Wasserstoff als 2 gesetzt, ergibt also die sogenannten Molekulargewichtszahlen oder Molekulargewichte schlechtweg.

Die halben Molekulargewichte geben dann an, um wievielfach schwerer ein gleiches Gasvolumen unter gleichen Zuständen ist als Wasserstoffgas, das sogenannte Volum-



gewicht. Es hat sich ergeben, daß die Molekulargewichte stets einfache Vielfache der Äquivalentgewichte sind, das Gesetz der multiplen Proportionen.

Die kleinste Menge, welche von irgend einem Stoffe in einen chemischen Prozeß treten kann, ist aber stets nur das Molekulargewicht, die größere Zahl. (Dadurch unterscheiden sich die älteren Formeln, in welchen die Äquivalentgewichte für Wasserstoff = 1 in Reaktion gestellt sind, von den modernen). Das System der Ermittlung der Äquivalentgewichte, d. h. der tatsächlich reagierenden Mengen, ist auf den Grundsatz gebaut, daß, wenn zwei Stoffmengen mit einer dritten äquivalent sind, sie auch untereinander äquivalent sind.

Wenn die Gewichte gleicher Gasvolumen unter gleichen Zuständen sich wie die Gewichte der Moleküle verhalten, dann müssen logischerweise in gleichen Räumen gleich viele Moleküle enthalten sein.

Das ist ein weiterer Fundamentalsatz der Chemie, das Avogadrosche Gesetz. Wir wollen, wie gesagt, mit den Molekülen, die wir nicht sehen, tunlichst wenig rechnen. Darum führt die moderne Chemie eine neue Größe, die wägbare ist, ein, das Molekulargewicht in Gramm, und nennt diese Menge ein „Mol“. Nehmen wir von irgend einem Stoffe ein Mol, so haben wir uns von dem spezifischen Stoffgewichte befreit, wir fassen diese bei jedem Stoffe andere Größe als eine neue Gewichtseinheit auf und sind sonach in der Lage, leichter alle, allen Stoffen gemeinsamen Gesetze zu finden, wenn wir nur mit Moln rechnen. Das erste Gesetz, das Avogadro'sche, lautet nun gefaßt: Ein Mol nimmt im Gaszustande bei gleichen Zuständen den gleichen Raum ein. Bei bestimmten Zuständen also einen bestimmten, z. B. bei 0° C und 760 mm Barometerstand rund 22.4 l.

Beziehen wir die Gasgleichung auf die Menge von ein Mol, also auf gleiches Volumen, so wird die Gaskonstante  $R$  bei gleichen Zuständen für alle Stoffe gleich. Das  $v$  der Gasgleichung bedeutet stets das Volumen, in welchem ein Mol enthalten ist. Der absolute Wert der Gaskonstante  $R$  wird zwei kleine Kalorien oder 84.688  $gcm$ , wenn das Volumen in  $cm^3$  und der Druck in Gramm per  $cm^2$  gemessen werden. Die Gasgleichung nimmt die einfachste Form  $p v = 2 T$  an, und das Volumen eines Gases in  $cm^3$  bei irgend einem Drucke  $p$  in Atmosphären und irgend einer absoluten Temperatur berechnet sich aus der Gleichung:  $v = 82 \frac{T}{p}$ . Ebenso berechnet sich die äußere Arbeit zur Bildung des Volumens eines Moles eines Gases bei konstantem Drucke zu  $A = 2 T$  kleine Kalorien bei jedem Drucke gleich und bei konstanter Temperatur (isotherm) zu  $A = 4.605 T \cdot \log \frac{v_1}{v_0}$  kleine Kalorien, wenn die Expansion vom Volumen  $v_0$  bis zum Volumen  $v_1$  erfolgte, zu  $A = 4.605 T \log \frac{p_0}{p_1}$ , wenn die Expansion vom Drucke  $p_0$  zum Drucke  $p_1$  geschah. Diese wenigen Gleichungen sind ein unschätzbare Besitz der modernen Chemie.

\* \* \*

Bevor wir die Beziehung des Gewichtes zum Volumen verlassen, müssen noch einige Betrachtungen darüber gemacht werden, warum diese einfachen Beziehungen in der festen und flüssigen Formart nicht gelten. Wir müssen annehmen, daß also ein Mol an sich die volumbildende Kraft bei der Temperatur  $T$  und dem Drucke  $p$  Atm. hat, von  $82 \frac{T}{p} cm^3$ . Vermag diese Kraft das Maximalvolumen nicht zu bilden, so kann dies nur daher kommen, daß diese Kraft eben anderwärts vergeben oder transformiert ist. Der innere Druck wirkt dann als Spannung und Kraft auf die Fak-

torenfläche und Länge, kurz es treten Oberflächenspannungen und Kohäsionserscheinungen auf Kosten des Volumens auf. Der ganze Komplex der Festigkeits- und Spannungserscheinungen, der Kristallisation u. s. w. tritt hinzu als Folge der latenten volumbildenden Kraft eines Moles. Die Zeit gestattet nicht, auf die Frage einzugehen; es seien darum nur noch wenige Momente berührt. Durch Überwindung der hemmenden Kräfte durch mechanische Mittel, Zerkleinerung, Zerteilung bis zum Staube wird die volumbildende Kraft nicht zurückgewonnen, dagegen durch Wärmeenergiezufuhr. Es scheint sonach der Mangel an innerer Energie die Transformation der volumbildenden Kraft eines Moles zu bedingen.

Erst bei der kritischen Temperatur wird die Energiezufuhr entbehrlich, die Spannungen und Festigkeiten müssen sonach verschwinden, damit natürlich auch der sichtliche Formartunterschied.

Bei festen Körpern bewirkt hoher Druck ein Fließen. Auch der einseitige, indem sich Deformationen einstellen, es mag also die Kohäsionskraft durch Druck allein überwunden werden können, die Spannungen bezwingt aber nur die Wärme, nachdem sie zunächst die Kohäsionskräfte überwunden, d. h. den Körper verflüssigt hat.

Die Änderung des spezifischen Volumens in der festen und flüssigen Formart mit der Temperatur, die Wärmeausdehnung der Stoffe ist eine vielfach gemessene, sehr verschiedenartige Eigenschaft, über die sich aber noch keine stöchiometrischen Gesetze ableiten ließen, außer daß sich manche Stoffe, wie die Metalle, regelmäßig ausdehnen, andere unregelmäßig. Die Ausdehnung ist aber immer kleiner als bei Gasen.

\* \* \*

Wir sprachen davon, daß ein Mol ein Maximalvolumen von  $82 \frac{T}{p} cm^3$  zu bilden vermag. Dies entspricht physikalisch tatsächlich bei allen Stoffen dem Maximum der volumbildenden Kraft, dem Streben der Entropie nach einem Maximum, chemisch aber nicht bei allen. Mit anderen Worten, es trifft zu, so lange der Stoff unverändert bleibt; es trifft nicht zu, sobald der Stoff sich zu zerlegen vermag, d. h. wenn aus jedem seiner Mole zwei oder mehrere neue Mole werden können, denn diese neuen Mole, wenn sie auch leichter sind, haben genau dieselbe volumbildende Kraft wie das schwerere ursprüngliche Mol, und ein Stoff nimmt daher den doppelten Raum bei gleichen Zuständen ein, wenn er in zwei gasförmige Mole zerfällt, den  $1\frac{1}{2}$ -fachen, wenn zwei seiner Mole in drei neue Mole zerfallen u. s. w. Durch welche Mittel wir praktisch einen solchen Zerfall, eine Dissoziation oder in entgegengesetzter Richtung eine Molverdichtung, eine Polymerisation erzielen, und ob wir sie überhaupt stets direkt erzielen können, soll hier nicht erörtert werden, da es schon den Mechanismus der Stoffwandlung betrifft und in die Gleichgewichtslehre gehört. Hier handelt es sich nur um die Tatsache, daß es Stoffe gibt, deren volumbildende Kraft beim Volumen  $82 \frac{T}{p}$  noch nicht erschöpft ist, deren Entropie noch wachsen kann, und solche Stoffe nennen wir chemische Verbindungen. Dazu gehört die überwiegende Mehrzahl aller Stoffe. In den Verbindungen ist also wieder eine gewisse volumbildende Kraft latent festgelegt, bzw. transformiert in Bindungskräfte der einfacheren Teile des Stoffes, und ganz analog herrscht auch hier ein Mangel an Energie, der durch entropische Energiezufuhr bei einem bestimmten Zustandspunkte (Dissoziationstemperatur, Dissoziationsdruck) behoben wird, wodurch die Volumsbildung der neuen Mole möglich wird.

Damit sind wir aber bei der Frage nach jenen Stoffen angelangt, welche ihre volumbildende Kraft tatsächlich er-

schöpft haben. Diese Stoffe, es sind deren heute rund 70, heißen wir Elemente oder Grundstoffe.

Es könnten diese alle auch wahre Stoffelemente sein, weil sie sich heute durch kein Mittel mehr zerlegen lassen. Ob sie es wirklich sind oder nicht, ist wohl eine höchst interessante, aber, wie man sieht, keine solche Frage, von der das Wohl und Wehe unserer bisherigen Arbeiten abhängt. Sind sie es nicht, so werden unsere Formeln geändert werden müssen, und es wird unser Stoffschatz erweitert. Der Kurs bleibt der alte. Dafür, daß die heutigen Elemente untereinander Beziehungen haben, bietet einen Beweis das Mendelejeffsche periodische System der Elemente. Viel mehr können wir damit nicht anfangen, als höchstens die fehlenden Elemente vorhersagen und die natürlichste Ordnung der Elemente vornehmen.

Diese Elemente müssen nun natürlich in allen Molekülen einer Verbindung zu finden sein. Die Elemente verhalten sich zu den Verbindungen wie die Gasteilchen zu den flüssigen und festen Teilchen. Sie sind darin mit gebundenen Kräften und äußerlich unkenntlich enthalten. Auch Analogien mit dem Dampfdrucke ließen sich vielleicht finden. Wenn in den Molekülen einer Verbindung aus mehreren Elementen die letzteren enthalten sind, so könnten sie gewissermaßen als kondensierte Moleküle beisammen sein; es zeigt sich aber, daß man bei Untersuchung der Gewichtsverhältnisse zumeist auf die Notwendigkeit der Annahme von halben (sehr selten von viertel) Molekülen eines Elementes geführt wird. Man muß daher mit wenigen Ausnahmen die Teilbarkeit der Elementmoleküle zumeist in zwei noch kleinere, allerdings allein nicht existenzfähige Teile annehmen und nennt diese Bruchteile die Atome. Diese sind nun wirklich die kleinsten Teile, mit denen der heutige Chemiker zu rechnen in die Lage kommen kann. Die noch kleineren Teile, die jüngsten, die Elektronen, spielen scheinbar und glücklicherweise für den Stoff keine Rolle.

Das Atomgewicht als zumeist das halbe Molekulargewicht der Elemente versinnlicht sich der Chemiker samt der Natur des Elementes durch ein Buchstabenzeichen. Jedes Element erhielt ein Zeichen, mit dem untrennbar sich der Chemiker die Atomgewichtsziffer denkt, die er überall für das einmal vorhandene Zeichen einführen muß, sobald er Gewichtsrechnungen beginnt. Der Wasserstoff gelangt dadurch zum Atomgewichte 1. Sind mehrere Atome eines Elementes zu bezeichnen, so schreibt man den Faktor als Index rechts unten an das Zeichen. Das Molekül setzt sich nun aus der Summe der Atome zusammen; Summenzeichen werden aber innerhalb eines Moleküles nicht gemacht, nur gedacht.

Dadurch kommt die Formel zustande, welche immer ein Molekül vorstellt. So haben die meisten Elemente, wenn  $X$  deren Zeichen bedeutet, die Formel  $X_2$ , seltener  $X$  (Metalle) und noch seltener  $X_4$  (Phosphor, Arsen). Die meisten Elemente sind als zweiatomig zu denken. Verbindungen haben dann mehrere Elemente  $X, Y, Z$  in beliebiger Atomzahl  $m, n, p$  im Molekül, also die Formel  $X_m Y_n Z_p$ . Will man mehrere Moleküle desselben Stoffes andeuten, so schreibt man den Faktor voraus, ohne, wie dies algebraisch erforderlich wäre, den Ausdruck in Klammern zu setzen. Will man gleichzeitig verschiedene Moleküle andeuten, dann schreibt man das Summenzeichen.

Das Verhältnis der Anzahl der Atome, welche sich miteinander verbinden, bestimmt nun die sogenannten Wertigkeiten oder Valenzen der Elemente, die man als Bindungskrafteinheiten der Atome untereinander auffassen kann. Als Grundannahme gilt die Wertigkeit des Wasserstoffes = 1. Jenes Element, dessen Atom sich mit zwei Atomen Wasserstoff zu verbinden vermag, ist zweiwertig u. s. w. Die Wertigkeit überschreitet selten die Zahl 5, und ist zu betonen, daß die meisten Elemente

unter verschiedenen Zuständen mehrere Wertigkeitsstufen annehmen können.

Die Wertigkeitsverschiedenheiten bedingen die Unterschiede zwischen Molekular- und Äquivalentgewichten. Das Äquivalentgewicht ist der Quotient Molekulargewicht durch die Wertigkeit.

Damit sollen die Betrachtungen über die wichtigste chemische Eigenschaft, das spezifische Volumen, abgeschlossen werden.

b) Quotient:  $\frac{\text{Wärmekapazität}}{\text{Gewicht}}$ . Die spezifische Wärme,

die Anzahl von Kalorien, welche ein Stoff zur Erwärmung der Gewichtseinheit um einen Grad braucht, ist auch bei allen Stoffen verschieden und auch mit den Zuständen, namentlich der Temperatur etwas veränderlich, wofür die Gesetze noch nicht klargestellt sind.

Führt man für jeden Stoff ein anderes Gewicht, das Atomgewicht in Grammen ein, dann erhält man für alle Elemente mit wenigen Ausnahmen ein nahezu gleiches Produkt, die sogenannte Atomwärme (Gesetz von Dulong-Petit). Das Produkt beträgt im Durchschnitte 6.5 Kalorien. Die Ausnahmen sind noch nicht erklärt. Wenn auch das Gesetz nicht scharf gültig ist, so ist es besonders darum interessant, weil es für alle Formarten gilt, und weil es sich auf die Atomgewichte bezieht, so daß die Annahme der Atome als Bruchteile der Mole eine Stütze erhält. Auch ist der Hinweis interessant, daß die Wärmekapazität bildende Kraft einer bestimmten Stoffmenge nicht so wie die volumbildende durch einen geringeren Energieinhalt wesentlich gehemmt wird. Die Abweichungen des Gesetzes könnten allerdings daraufhin studiert werden. Die Molekularwärme einer Verbindung ist gleich der Summe der Atomwärmen (Kopp'sches Gesetz), und ähnliche Verbindungen von gleicher atomistischer Zusammensetzung haben gleiche Molekularwärme (Neumann'sches Gesetz).

c) Quotient:  $\frac{\text{Elektrizitätsmenge}}{\text{Gewicht}}$ . Die Gewichtseinheit

aller Stoffe, welche die Elektrizität in zwei Hälften, sogenannte Ionen zu spalten vermag, also die Gewichtseinheit der verschiedenen flüssigen Elektrolyte (Säuren, Basen und Salze) braucht eine bei allen Stoffen verschiedene Elektrizitätsmenge (Coulombzahl). Die Äquivalentgewichte in Grammen, also ein Mol-, bzw. ein Jongewicht in Grammen dividiert durch die Wertigkeiten, mit denen die Ionen gebunden waren (zumeist die Wertigkeit des höherwertigen Ions), brauchen stets dieselbe Elektrizitätsmenge von 96.537 Coulomb, z. B.  $1\text{ g H}, 35.5\text{ g Cl}, \frac{65}{2}\text{ g Zn},$

$\frac{\text{CuSO}_4}{2}\text{ g u. s. w.}$  (Faradaysches Gesetz). Dieses Gesetz

ist das Grundgesetz der Elektrochemie, hat aber auch für die reine Chemie als exakte stöchiometrische Beziehung und wegen der Gewinnung des Wertigkeitsbegriffes und dessen Erklärung als Folge der Ladungseinheiten der Ionen hohe Bedeutung.

## II.

Diese drei Quotienten bedeuten die wichtigsten stofflichen Eigenschaften, und die drei aus ihnen abgeleiteten verwandten Gesetze von Avogadro, Dulong-Petit und Faraday bilden das Fundament der modernen Chemie.

Die stofflichen Eigenschaften bestehen aber weiter noch darin, daß auch die Quotienten der beiden eigenen Faktoren einer fremden Energieart bei gleichen Zuständen konstante Werte annehmen, durch die sich Stoffe unterscheiden. Auch diese Werte sind Funktionen der Zustände, und in einigen Energiegebieten zeigen die Stoffe proportionale Werte dieser Quo-



tienten. Wir nennen die Quotienten:  $\frac{\text{Kraft}}{\text{Mengenfaktor}}$  bei den meisten Energien im Sinne des Ohmschen Gesetzes Widerstände, die reziproken Werte Leitfähigkeiten, sofern sie sich auf Energiebewegungen durch den Stoff oder auf demselben beziehen. Auffallend sind die Proportionalität zwischen der thermischen und der elektrischen Leitfähigkeit und deren hohe Werte bei Metallen. Auch der Widerstand gegen die Beweglichkeit, die innere Reibung gehört hieher, die durch die Masse und die Zustände bestimmt ist.

\* \* \*

Vergleicht man nun die beiden ersten Gruppen der stofflichen Eigenschaften, die beiden Quotienten, so ergibt sich der weitere interessante und vielversprechende Schluß: Wenn der Stoff sich uns einerseits durch das Verhältnis zwischen einem Mengenfaktor und dem Gewichte und andererseits durch das Verhältnis zwischen dem Mengenfaktor und seiner zugehörigen Kraft (Leitfähigkeit oder statisch: Fassungsvermögen) äußert, so dürften dies nur Zerlegungen sein eines anderen Quotienten, des Quotienten:  $\frac{\text{Gewicht}}{\text{beliebige Kraft}}$  d. h. des Quo-

tienten der einzigen konstanten Kraft auf unserer Erde (soweit sie nämlich so betrachtet werden kann im Bereiche unserer Atmosphäre und unter Vernachlässigung der geographischen Breitenunterschiede), der Schwerkraft, zu den übrigen, von unserem Erdball unabhängigen, irdisch veränderlichen Kräften. Damit ist die Frage beantwortet, was ist der Stoff? Der Stoff ist der Vermittler zwischen diesen Kräften, er bindet die freien Kräfte an die irdische Kraft durch eine starre Bedingung, welcher alle Umsetzung der Energien, alles Arbeiten, alles Geschehen auf der Erde unterworfen ist. Allerdings nur auf der Erde. Unter dem Einflusse anderer Gravitationen auf anderen Weltkörpern werden dieselben freien Energien eine andere starre Bedingung ihrer Umwandlung, einen anderen Stoff finden. Und in den Grenzgebieten, wo das Gewicht sehr klein wird, werden eben die stofflichen Eigenschaften der Masse fast verschwunden sein, die Masse wird schließlich lediglich zum Dimensionsbegriff. Durch den Weltraum kehrt allein die strahlende Energie und belebt die edelsten Sinnesorgane der organischen Lebewesen. Wie, muß die Hypothese sagen. Wir haben vergeblich bei dieser Energie nach einem Mengenfaktor, einem entropischen Werte, gesucht.

Es scheint eben keinen zu geben. Ich vermute, daß der Mengenfaktor die Dimension einer reinen Zahl hat und darum die Lichtkraft u. s. w. die Dimension einer Energie selbst. Es ist dies nicht absurd, da dann die strahlende Energie einfach nur die reziproken Faktoren der Wärme hatte, bei der die Kraft, die Temperatur eine reine Zahl ist. Wenn aber die Energie selbst Kraft ist, dann erhält diese die denkbarst freieste Form, was ja mit den Tatsachen übereinstimmt. Der Ausgleich erfolgt bis zum mittleren Energieinhalte, und die Entstehung aus anderen Energien ist dissipativ.

Allerdings bedingt die freie räumliche Ausstrahlung die Abnahme der Energiedichte mit der Entfernung im Verhältnisse der Oberflächen von Kugelschalen, also eine quadratische Abnahme. Ich habe diese eigene Hypothese hier eingeschaltet, um zu den weiteren stofflichen Eigenschaften eigener Art zu gelangen.

### III.

Eine der uns auffallendsten stofflichen Eigenschaften wird durch die ungleichen Veränderungen der energetischen Strahlen teils in ihrer Qualität und Quantität, teils in ihrer Richtung und

Schwingungsebene, durch ihr Auftreffen auf Stoffe und beim Durchgange durch diese bedingt. Hiezu gehören Farbe, Glanz, Pelluzidität, Brechungsvermögen, Spektren, optische Aktivität, Lichtpolarisation, Radioaktivität, Magnetismus, Diathermanität u. s. w.

Auch hier spielen die Stoffe die Vermittler zwischen der freien Kraft, in dem Falle zwischen der freien Energie und der Schwerkraft. Beziehungen stöchiometrischer Art müssen also auch bei diesen Eigenschaften bestehen. Manche sind schon erforscht, wenn auch nur in Umrissen. Die Zukunft der modernen Chemie hat aber hier noch ein reiches Feld vor sich.

### IV.

Damit sind eigentlich alle chemischen Eigenschaften eines Stoffes besprochen. Die Erscheinungen mit mehreren Stoffen gehören in die folgenden Vorträge. Man kann aber unter die Eigenschaften eines Stoffes auch noch jene zählen, bei denen der Nachbarstoff keine chemische Rolle spielt, wohl aber eine physikalische. Die benachbarten, räumlich begrenzten Gebiete nennt man Phasen. Solcher gibt es eine gasförmige, weil alle Gase mischbar sind, mehrere flüssige, wenn nicht mischbare Flüssigkeiten, z. B. Öl und Wasser, übereinander stehen, und beliebig viele feste Phasen nebeneinander. Jeder Stoff muß eine räumliche Grenze haben, dort beginnt also die Nachbarphase. Bei reinen Stoffen ist es die Luft.

Betrachtet man nun einen Raum, welchen gleichzeitig mehrere Stoffe erfüllen, so nennt man dessen Gesamtstoffmasse eine Mischung im weitesten Sinne des Wortes. Dieselbe kann beliebig innig sein und kann alle Formarten enthalten. Gewöhnlich versteht man unter dem Namen aber nur die innigeren Vermengungen fester und flüssiger Stoffe, ohne Rücksicht auf die Gasphase. Gase sind immer gemischt im Gleichgewichte.

Solche gemischte, also sich berührende Stoffe stellen sich allgemein mit ihren Kräften ins Gleichgewicht. Dabei dringen die Stoffe ineinander ein. Diese Fähigkeit eines Stoffes, in eine fremde Stoffphase einzudringen, nennt man seine Löslichkeit, die physikalisch durchdrungene Fremdphase vor dem Eindringen eines anderen Stoffes das Lösungsmittel, nach demselben eine Lösung dieses Stoffes in diesem Mittel.

Wir kennen Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten und umgekehrt, Lösungen flüssiger in nicht mischbaren flüssigen Körpern, Lösungen von Gasen in festen und flüssigen Körpern (Absorptionen), Lösungen von flüssigen Körpern in Gasen (Dämpfe) und endlich auch vielleicht Lösungen fester in festen Körpern und fester Körper in Gasen. Die Löslichkeit ist bedingt durch einen sogenannten Lösungsdruck, welcher eine ähnliche stoffliche Rolle spielt wie der Dampfdruck. Er hat bei gleichen Zuständen für jeden Stoff einen anderen Wert und wächst im allgemeinen mit der Temperatur bis zu einem Maximum dieser, dem Siedepunkte der Lösung, welcher für jedes Mol eines gelösten Körpers im gleichen Volumen Lösungsmittel um den gleichen Betrag höher ist als der Siedepunkt des Lösungsmittels. Natürlich ist dann der Dampfdruck der Lösung kleiner als der des Mittels. Das Gleiche gilt für den Gefrierpunkt der Lösung. Auch dieser Punkt des Mittels wird für jedes gelöste Mol im gleichen Volumen um den gleichen Betrag erniedrigt. Die Messungen der Siedepunkterhöhungen, Dampfdruckerniedrigungen und Gefrierpunktserniedrigungen bieten daher bequeme Molekulargewichtsbestimmungsmethoden.

Die Löslichkeit wächst mit der Temperatur nach der Formel:  $\frac{\delta \ln C}{\delta T} = \frac{\lambda}{RT^2}$ , wobei unter  $C$  die Konzentration der Lösung, d. h. die Anzahl der gelösten Mole im Liter Lösungsmittel gemeint ist, also das molekulare Volumgewicht des gelösten Körpers im fremden Mittel. Unter  $\lambda$  ist hier die Lösungswärme bei konstantem Volumen verstanden, und  $R$  und  $T$  sind die Größen aus der Gasgleichung für 1 Mol.

Vergleicht man damit die Formel von Clapeyron für die Änderung des Dampfdruckes  $p$  mit der Temperatur

$$\frac{\delta \ln p}{\delta T} = \frac{\lambda}{RT^2}, \text{ wobei } \lambda \text{ die Verdampfungswärme bedeutet,}$$

so sieht man die volle Ähnlichkeit der Lösung mit der Verdampfung. Das van't Hoff-Gesetz lautet auch: Die Lösung ist eine Verdampfung des gelösten Körpers in das Volumen des Lösungsmittels. Die Lösung folgt der Gasgleichung, wenn man unter  $p$  den sogenannten osmotischen Druck versteht, den jeder gelöste Körper im Innern des Lösungsmittels ausübt. Nach außen wird dieser, der Konzentration direkt proportionale Druck nicht wahrgenommen. Der Binnendruck des Lösungsmittels hält ihm das Gleichgewicht. Versteht man unter  $v$  das Volumen, welches 1 Mol gelöst enthält, dann ist  $p \cdot v = 2 T$  wie bei Gasen, und 1 Mol in  $82 T \text{ cm}^3$  gelöst hat den osmotischen Druck von 1 Atmosphäre. In  $\frac{82 T}{p} \text{ cm}^3$  gelöst hat dann

1 Mol den Druck von  $p$ -Atmosphären. 1 Mol pro Liter gibt z. B. bei  $0^\circ$  und 760 mm den osmotischen Druck von 22.4 Atm., 1 Mol pro 22.4 l den Druck von 1 Atm. wie bei Gasen. Das Maximum der Löslichkeit für die herrschende Temperatur bedingt den Zustand der Sättigung der Lösung, entsprechend den gesättigten Dämpfen.

Auch bei der isothermen Lösung wird der Energieinhalt entropisch vermehrt, es tritt die Lösungswärme ein. Dieser Eintritt erfolgt auch adiabatisch aus der freien Wärme des Mittels, wodurch sich das Mittel abkühlt (Kältemischungen). Die Lösungswärme entspricht der Verdampfungswärme bei der Verdampfung durch Druckverminderung der Gasphase.

Es hat sich nun herausgestellt, daß das van't Hoff'sche Gesetz ungenau ist bei allen Elektrolyten (Säuren, Basen und Salzen). Die Ursache klärte Arrhenius durch die elektrolytische Dissoziation auf. Ein

Bruchteil aller gelösten Mole dieser Elektrolyten zerfällt bei der Lösung in zwei entgegengesetzt elektrisch geladene Hälften, sogenannte Ionen (Kation + und Anion -). Dazu wird eine gewisse Ionisierungswärme mehr gebraucht als bei der Lösung von indifferenten Stoffen. Dieser Bruchteil heißt der Aktivitätskoeffizient und gibt den Dissoziationsgrad an. Dieser Bruchteil wächst mit der Verdünnung bis zum Werte 1 und ist der molekularen, elektrischen Leitfähigkeit proportional, welche als Maß des Dissoziationsgrades dienen kann und bei unendlicher Verdünnung ein Maximum erreicht. Auf der elektrolytischen Dissoziation beruht sonach überhaupt die Leitfähigkeit der Lösungen, derart, daß hochkonzentrierte Lösungen den Strom fast nicht leiten, wie das Wasser, welches

als solches nicht dissoziiert. Die Ionen des Wassers  $\overset{+}{H}$  und  $\overset{-}{OH}$  kommen getrennt aber doch vor, und zwar bedingt das positiv geladene Wasserstoffion den Charakter der Säuren, das negativ geladene  $OH$ -Ion den Charakter der Basen. Je höher die Konzentration der  $H$ -Ionen, desto stärker die Säure, je höher jene der  $OH$ -Ionen, desto stärker (laugenhafter) die Base. Sowie aber die in Säuren und Basen getrennt vorkommenden Wasserjonen zusammenkommen, vereinigen sie sich unter Entladung zu neutralem Wasser. Die elektrische Ladung tritt als Neutralisationswärme aus. Darum zerstören sich Säuren und Basen gegenseitig unter Bildung jener Elektrolyte, welche die Ionen des Wassers nicht enthalten, der neutralen Salze.

Für jedes Jonengewicht in Gramm und jede Wertigkeitseinheit des Ions beträgt die elektrische Ladung 96.537 Coulomb. Dadurch ist das Faradaysche Gesetz begründet. Durch Einführung eines Faktors  $i$  in die Gasgleichung, welcher angibt, wie viele Mole aus einem undissoziierten entstanden waren, läßt sich die Gasgleichung in der Form  $p \cdot v = i \cdot R T$  auch für Elektrolyte anwenden\*). Damit wäre in flüchtiger Weise auch die Frage beantwortet, wie uns der Stoff erscheint. Nunmehr schließt sich daran in den weiteren Vorträgen die Frage, wie verhält sich der Stoff zum Stoff chemisch?

\*) Bezeichnet man mit  $\alpha$  den Dissoziationsgrad, den Bruchteil der zerfallenen Mole und mit  $n$  die Anzahl der Ionen in die ein Molekül zerfiel, so gilt  $p \cdot v = [1 + (n-1)\alpha] R T$  oder  $i = 1 + (n-1)\alpha$ . Bei Nichtelektrolyten wird  $i = 1$ , und es gilt die unveränderte Gasgleichung.



## Das chemische Gleichgewicht.

Vortrag, gehalten am 23. Jänner 1905 von Professor Hans Freiherr Jüptner v. Jonstorff.

Bevor ich an die Aufgabe schreite, im diesjährigen Vorlesungszyklus jenen Teil der physikalischen Chemie zu besprechen, welcher sich mit dem chemischen Gleichgewichte beschäftigt, muß ich Sie, aber auch die übrigen an diesem Zyklus beteiligten Vortragenden um Entschuldigung bitten, wenn ich hin und wieder vorgreifend andere, erst später zu besprechende Gebiete, namentlich jene der chemischen Kinetik und Energetik heranziehe.

Ist ein derartiges Übergreifen schon an und für sich bei einem Vorlesungszyklus schwer zu vermeiden, der — wie der unsere — nicht von einem einzelnen gehalten wird, so ist dies ganz unmöglich, wenn es sich, wie hier, darum handelt, in jedem dieser Vorträge ein zwar gedrängtes, aber in sich abgerundetes Bild des zu behandelnden Themas zu geben.

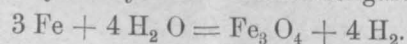
Wir haben es in diesem und den nächsten Vorträgen mit der chemischen Einwirkung verschiedener Körper aufeinander zu tun.

Bringen wir eine Lösung von Silbernitrat und Kaliumferrooxalat zusammen, so entsteht ein Niederschlag von metallischem Silber. Filtrieren wir die Flüssigkeit von dem metallischen Silberniederschlag ab und versetzen dieselbe mit Chlornatriumlösung, so entsteht kein Niederschlag von Chlorsilber, was beweist, daß das Silber durch Kaliumferrooxalat vollständig ausgefällt wurde. Derartige bis zu Ende verlaufende Reaktionen nennt man vollständige.

Versetzen wir nun unsere Silbernitratlösung mit Eisenvitriol, so entsteht gleichfalls ein Niederschlag von metallischem Silber. Filtrieren wir auch diesen ab und versetzen das Filtrat mit Kochsalzlösung, so entsteht sofort der bekannte weiße, käsige Niederschlag von Chlorsilber. — Sie sehen hieraus, daß hier das Silber nicht vollständig ausgefällt wurde, daß wir es also hier mit einer unvollständigen Reaktion zu tun haben.

Um die Ursache dieser Unvollständigkeit zu ergründen, wollen wir eine andere Reaktion in Betracht ziehen.

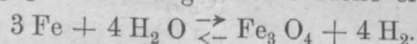
Leiten wir über glühendes Eisen Wasserdampf, so entsteht Eisenoxyduloxyd und Wasserstoffgas:



Leiten wir umgekehrt bei der nämlichen Temperatur über glühendes Eisenoxyduloxyd Wasserstoffgas, so entsteht metallisches Eisen und Wasserdampf:



Wir haben es hier mit einer sogenannten umkehrbaren Reaktion zu tun, d. i. mit einer Reaktion, die je nach Umständen einmal in einem, das andere Mal im entgegengesetzten Sinne verläuft, was man dadurch zum Ausdruck bringen kann, daß man nach van 't Hoff's Vorschlag in der Reaktionsgleichung das Gleichheitszeichen durch zwei gegeneinander gerichtete Pfeile ersetzt:



Auf den ersten Blick könnte man in diesen beiden entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen einen Widerspruch zu finden glauben, weil es uns unwahrscheinlich vorkommt, daß unter gleichen Bedingungen von Temperatur und Druck einmal die eine, ein anderes Mal aber die entgegengesetzte Reaktion stattfinden könne.

Stellt man diese Versuche jedoch in der Weise an, daß man eine recht lange mit Eisenoxyduloxyd, bzw. mit Eisen gefüllte Röhre verwendet und den Wasserstoff, bzw. den Wasserdampf recht langsam darüber leitet, und trägt man hierbei Sorge, daß bei beiden Versuchen die gleiche Temperatur eingehalten werde, so findet man, daß das aus der glühenden Röhre strömende Gasgemenge in beiden Fällen genau die gleiche Zusammensetzung besitzt, daß also mit anderen Worten das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Wasserdampf in beiden Fällen genau das nämliche ist.

Es wird also in einem Falle nicht aller Wasserdampf zerlegt, im anderen aber nicht aller Wasserstoff oxydiert, d. h. beide Reaktionen sind unvollständig.

Man könnte nun glauben, daß diese beiden Reaktionen nur deshalb unvollständig geblieben seien, weil der Gasstrom nicht lange genug mit dem glühenden Rohrinhalte in Berührung geblieben sei, um die Reaktion zu Ende führen zu können.

Wiederholen wir aber unseren Versuch unter ganz den gleichen Umständen mit doppelt oder dreimal so langen Röhren, so finden wir, daß das ausströmende Gas wieder dieselbe Zusammensetzung besitzt wie in den vorigen Fällen. Wir haben es also hier tatsächlich mit unvollständig verlaufenden Reaktionen zu tun.

Überblicken wir nochmals alle unsere Versuchsergebnisse, so kommen wir zu folgenden Resultaten:

Leitet man Wasserdampf über glühendes Eisen, so wird ersterer nur so lange zerlegt, bis ein bestimmtes Verhältnis zwischen Wasserstoff und Wasserdampf erreicht ist. Umgekehrt wird beim Überleiten von Wasserstoff über glühendes Eisenoxyduloxyd auch der Wasserstoff nur so lange oxydiert, bis das nämliche Verhältnis erreicht ist.

Leiten wir schließlich ein Gemenge von Wasserstoffgas und Wasserdampf, dessen Zusammensetzung dem eben ermittelten Verhältnisse entspricht, bei der nämlichen Temperatur wie früher über metallisches Eisen oder über Eisenoxyduloxyd, so tritt überhaupt keine Veränderung ein. Die Zusammensetzung des Gasgemenges bleibt ungeändert, und es wird weder Eisen oxydiert noch Eisenoxyduloxyd reduziert.

Gerade dieser letztere Versuch bietet uns den Schlüssel zu diesen anfangs so rätselhaften Erscheinungen. Sie lassen sich nämlich in der Weise erklären, daß die Zerlegung des Wassers und die Oxydation des Eisens sowohl als die Verbrennung des Wasserstoffes und die Reduktion des Eisens neben-

einander gleichzeitig stattfinden, und daß sich zwischen diesen beiden Vorgängen schließlich ein Gleichgewicht herstellt.

Dieses Gleichgewicht wird aber offenbar dann eintreten müssen, wenn in derselben Zeit durch die eine Reaktion eben so viel Wasserstoff oxydiert wird, als die zweite aus dem zerlegten Wasserdampfe frei macht, d. h., wenn die beiden entgegengesetzten Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen.

Diese eben gewonnene Erklärung für das Auftreten unvollständiger Reaktionen gibt uns aber auch die Möglichkeit, in einfachster Weise das Gesetz zu ermitteln, das für das chemische Gleichgewicht bei einer bestimmten konstanten Temperatur, also für das sogenannte isotherme Gleichgewicht gilt. (Von der allerdings strengeren thermodynamischen Ableitung wollen wir hier absehen.)\*

Die Geschwindigkeit, mit welcher eine Reaktion verläuft (die Reaktionsgeschwindigkeit), wird einerseits von der Natur der reagierenden Stoffe abhängen, andererseits aber umso größer sein müssen, je öfter die Moleküle der reagierenden Stoffe in der Zeiteinheit zusammentreffen, da ja eine Reaktion zwischen zwei oder mehreren Molekülen offenbar nur dann eintreten kann, wenn sich die betreffenden Moleküle unmittelbar berühren oder doch mindestens einander sehr nahe befinden.

Für dieselben reagierenden Stoffe wird also die Reaktionsgeschwindigkeit der Zahl dieser Zusammenstöße proportional sein.

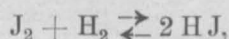
Diese Zusammenstöße der reagierenden Moleküle werden sich aber umso häufiger ereignen:

1. Je mehr Moleküle in der Volumseinheit vorhanden sind, oder, wie man auch sagt, je größer die Konzentrationen der reagierenden Stoffe sind. (Hiebei versteht man unter Konzentration die in der Volumseinheit enthaltene Anzahl von Grammolekülen eines Stoffes.\*\*)

2. Je schneller sich diese Moleküle bewegen, d. h. bei je höherer Temperatur die Reaktion erfolgt.

Da es sich in unserem Falle des isothermen Gleichgewichtes nur um dieselben aufeinander reagierenden Körper und um eine bestimmte, d. i. unveränderliche Reaktionstemperatur handelt, kommt für uns nur die Konzentration der reagierenden Stoffe in Betracht.

Haben wir es beispielsweise mit einer Reaktion zu tun, bei welcher nur je ein Molekül der reagierenden Stoffe in Aktion tritt, z. B. mit der Reaktion



und bezeichnen wir die Konzentrationen von Jod und Wasserstoff mit  $C_{\text{J}_2}$  und  $C_{\text{H}_2}$ , so wird die Reaktionsgeschwindigkeit offenbar dem Produkte der Konzentrationen proportional sein müssen, und wir können schreiben

$$v = k \cdot C_{\text{J}_2} \cdot C_{\text{H}_2}.$$

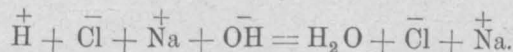
In dieser Gleichung stellt  $k$  einen für jede Reaktion bei gegebener Reaktionstemperatur konstanten Faktor dar, den man Geschwindigkeits-Koeffizienten genannt hat. Seine physikalische Bedeutung werden die Herren in einem anderen Vortrage kennen lernen.

Das gleiche gilt für Reaktionen, an denen mehr als zwei verschiedene Körper mit je einem Moleküle beteiligt sind, z. B. für die Neutralisation einer stark dissoziierten

\*) Die thermodynamische Ableitung beruht ihrem Wesen nach auf der Brechung der Arbeit, welche ein isotherm und reversibel verlaufender chemischer Vorgang leisten kann.

\*\*) 1 Mol oder Grammolekül entspricht dem Molekulargewichte des betreffenden Stoffes in Gramm.

Säure mit einer ebensolchen Base. Sind dieselben — wie dies in verdünnten Lösungen sehr annähernd der Fall ist — vollständig in ihre Ionen zerfallen, so müssen wir letztere, da sie ja selbständige physikalische Individuen darstellen, als Moleküle auffassen und haben dann beispielsweise

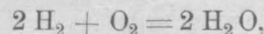


Hieraus ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v = k \cdot C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}.$$

In allen diesen Fällen ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich dem Produkte der Konzentrationen multipliziert mit dem Geschwindigkeits-Koeffizienten.

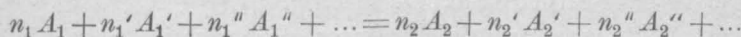
Gehen wir nun zu Reaktionen über, bei denen einer oder mehrere der reagierenden Stoffe mit mehr als einem Moleküle beteiligt sind, und betrachten beispielsweise die Reaktion



so haben wir hier ganz genau denselben Fall wie früher, nur daß hier ein Molekül Sauerstoff mit zwei Molekülen Wasserstoff zusammentreffen muß, wenn die Reaktion erfolgen soll. Wir haben also jetzt

$$v = k \cdot C_{\text{H}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2} \\ = k (C_{\text{H}_2})^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Es kommt somit im Produkte der Konzentrationen jeder reagierende Stoff so oft mal vor, als die Zahl seiner in der Reaktionsgleichung erscheinenden Moleküle beträgt. Wir haben also ganz allgemein für die Reaktion



die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne der von links nach rechts gelesenen Gleichung

$$v_1 = k_1 (C_{A_1})^{n_1} \cdot (C_{A_1'})^{n_1'} \cdot (C_{A_1'')}^{n_1''} \dots$$

Betrachten wir die entgegengesetzte Reaktion, also einen Reaktionsverlauf im Sinne der von rechts nach links gelesenen Gleichung, so haben wir für die Reaktionsgeschwindigkeit den Ausdruck

$$v_2 = k_2 (C_{A_2})^{n_2} \cdot (C_{A_2'})^{n_2'} \cdot (C_{A_2'')}^{n_2''} \dots$$

Haben wir es mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun, so tritt — wie wir früher gesehen haben — das Gleichgewicht dann ein, wenn beide entgegengesetzte Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen, wenn also  $v_1 = v_2$  oder

$$k_2 (C_{A_2})^{n_2} (C_{A_2'})^{n_2'} \dots = k_1 (C_{A_1})^{n_1} (C_{A_1'})^{n_1'} \dots$$

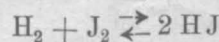
wird. Hieraus folgt aber

$$\frac{(C_{A_2})^{n_2} \cdot (C_{A_2'})^{n_2'} \dots}{(C_{A_1})^{n_1} \cdot (C_{A_1'})^{n_1'} \dots} = \frac{k_1}{k_2} = K \dots 1).$$

Die Reaktion verläuft also im Sinne der Gleichung umso vollständiger, je größer  $K$  wird.

Diese Gleichung stellt das Gesetz des isothermen Gleichgewichtes für eine bestimmte Temperatur dar, wie man es auch genannt hat, das Massengesetz oder. Da die Geschwindigkeits-Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  für eine gegebene Temperatur konstante Größen sind, muß auch ihr Quotient  $K$  eine solche sein; man hat sie als Gleichgewichtskonstante oder als Konstante des Massengesetzes bezeichnet. Die Potenzen der Konzentrationen hingegen hat man aktive Massen genannt.

Bei der früher erwähnten Reaktion



wird

$$K = \frac{(C_{\text{HJ}})^2}{(C_{\text{H}_2}) \cdot (C_{\text{J}_2})}.$$



Haben wir ursprünglich äquivalente Mengen von Joddampf und Wasserstoffgas zusammengebracht, waren also die Anfangskonzentrationen dieser beiden Körper gleich, so müssen auch nach eingetretenem Gleichgewichte äquivalente Mengen dieser Stoffe zurückbleiben. Es muß somit  $C_{H_2} = C_{J_2}$  sein, und wir können für diesen Fall schreiben

$$\left(\frac{C_{HJ}}{C_{H_2}}\right)^2 = \left(\frac{C_{HJ}}{C_{J_2}}\right)^2 = K$$

oder

$$\frac{C_{HJ}}{C_{H_2}} = \frac{C_{HJ}}{C_{J_2}} = \sqrt{K}.$$

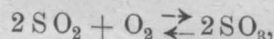
Aus dem Werte von  $K$  läßt sich somit die dem Gleichgewichte entsprechende Zusammensetzung berechnen.

Fügen wir nun dem im Gleichgewichte befindlichen System überschüssigen Wasserstoff hinzu, so wird das Gleichgewicht gestört. Um dasselbe wiederherzustellen, wird sich ein Teil des zugesetzten Wasserstoffes mit dem vorhandenen Jod verbinden müssen, und zwar so lange, bis das neue Konzentrationsverhältnis wieder gleich  $K$  geworden ist.

Es wäre leicht, die hierbei eintretenden Konzentrationsänderungen zu berechnen, doch wollen wir uns hier mit der qualitativen Erkenntnis genügen lassen, daß jedes im Gleichgewicht befindliche System durch Hinzufügung eines seiner Bestandteile eine Veränderung in dem Sinne erleidet, daß ein Teil des zugesetzten Stoffes verschwindet, und umgekehrt, daß jener Stoff, den man dem Systeme entzieht, wieder gebildet wird.

Hieraus ergibt sich ferner der wichtige Satz, daß umkehrbare Reaktionen unter sonst gleichen Umständen am wenigsten vollständig verlaufen, wenn man sie in den durch die Reaktionsgleichung gegebenen Mengenverhältnissen zusammenbringt. Andererseits wird die Reaktion umso vollständiger werden, in je größerem Überschuße einer der reagierenden Stoffe vorhanden ist. Diese Erkenntnis hat beispielsweise für das Schwefelsäure-Kontaktverfahren große Bedeutung gewonnen, indem man nicht nur von der Anwendung äquivalenter Mengen von  $SO_2$  und  $O_2$  (wie Cl. Winkler ursprünglich vorschlug) abging, sondern sogar die Gase der Kiesrösten (die etwa 6 Vol. %  $SO_2$  enthalten) in vorteilhafter Weise noch mit Luft verdünnte.

In ebenso einfacher Weise gelangen wir zu einem zweiten qualitativen Gesetze. Der Schwefelsäure-Kontaktprozeß verläuft nach der Gleichung

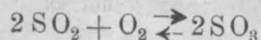


und wir haben daher für das Gleichgewicht

$$\frac{(C_{SO_3})^2}{(C_{SO_2})^2 \cdot C_{O_2}} = K.$$

Vergrößern wir nun, nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, die Konzentrationen der schwefligen Säure und des Sauerstoffes gleichmäßig (was wir einfach erreichen können, wenn wir den Druck, unter welchem sich das Gasgemenge befindet, steigern), so wird das Gleichgewicht gestört. Um es wieder herzustellen, wird sich  $SO_2$  mit  $O$  zu  $SO_3$  verbinden müssen, und zwar so lange, bis das Verhältnis der aktiven Massen wieder gleich  $K$  geworden. Verringern wir hingegen den Druck, so wird das Umgekehrte eintreten, d. h. es wird  $SO_3$  in  $SO_2$  und Sauerstoff zerfallen müssen. Hieraus ergibt sich zunächst, daß das Kontaktverfahren umso günstigere Resultate ergeben wird, unter je höherem Drucke wir arbeiten.

Nach der Reaktionsgleichung



entstehen aus zwei Molekülen  $SO_2$  und einem Molekül  $O_2$  (also zusammen aus drei Molekülen) nur zwei Moleküle  $SO_3$ . Erfolgt also die Reaktion bei konstantem Drucke, so entstehen — vollständige Umwandlung vorausgesetzt — aus drei Gasvolumen zwei; erfolgt sie hingegen bei konstantem Volum, so ist sie von einer Druckverminderung begleitet, während die entgegengesetzte Reaktion, der Zerfall von  $SO_3$ , einer Drucksteigerung entspricht.

Erhöhung des Druckes begünstigt aber, wie wir gesehen haben, die Bildung von  $SO_3$ , die ihrerseits eine Druckverminderung hervorruft, während Verminderung des Druckes den Zerfall von  $SO_3$ , der ja mit einer Drucksteigerung verbunden ist, bewirkt. Dies führt zu dem allgemein gültigen Satze: Durch Änderung des Druckes wird das Gleichgewicht eines Systemes in jenem Sinne verschoben, welcher eine entgegengesetzte Druckänderung bewirkt.

Wir haben bisher die Gesetze kennen gelernt, welche das chemische Gleichgewicht bei gegebener konstanter Temperatur beherrschen, und es bleibt somit noch zu untersuchen, in welcher Weise sich das Gleichgewicht mit der Temperatur ändert.

Vollzieht sich in einem Körpersysteme eine chemische Reaktion unter Wärmeentwicklung, so wird dadurch die Temperatur des Systemes erhöht werden. Soll diese jedoch konstant bleiben, so muß man dem Systeme Wärme entziehen, d. h. man muß es abkühlen. Vollzieht sich hingegen die Reaktion unter Wärmebindung, so erfährt das System eine Abkühlung, und man muß ihm daher, wenn die Temperatur konstant erhalten werden soll, von außen Wärme zuführen, d. h. seine Temperatur erhöhen. Ist nun bei einer bestimmten Temperatur Gleichgewicht eingetreten, und erhöhen wir die Temperatur, so wird das Gleichgewicht eine Verschiebung erleiden, d. h. es wird von den beiden entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen jene eintreten müssen, bei welcher Wärme gebunden wird, welche also eine Abkühlung des Systemes zu bewirken strebt. Erniedrigen wir hingegen die Temperatur des Systemes, so wird der entgegengesetzte Vorgang eintreten.

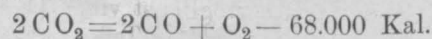
Wir kommen somit zu dem, den beiden früher entwickelten ganz analogen Gesetze: Durch Änderung der Temperatur wird das Gleichgewicht eines Systemes in jenem Sinne verschoben, welcher eine entgegengesetzte Temperaturänderung bewirkt. So verläuft die Reaktion



bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung. Erhöht man daher die Temperatur des Systemes, so wird ein Teil des bereits gebildeten  $SO_3$  wieder in  $SO_2$  und  $O_2$  zerfallen; verringert man dieselbe, so wird umgekehrt aus noch vorhandenem  $SO_2$  und  $O_2$  noch neues  $SO_3$  gebildet werden.

Die Menge des gebildeten  $SO_3$  wird also mit steigender Temperatur ab-, mit sinkender aber zunehmen.

Die Reaktion



verläuft unter Wärmebindung. Mit steigender Temperatur wird somit der Zerfall (die „Dissoziation“) der Kohlensäure zunehmen.

Von der Entwicklung des mathematischen Ausdruckes für die Beziehungen zwischen Änderungen der Temperatur und des Gleichgewichtes will ich absehen und nur erwähnen, daß ein derartiger mathematischer Ausdruck für jede beliebigen Bedingungen von Temperatur, Druck und relativen Mengen der reagierenden Stoffe das Ergebnis einer chemischen Reaktion vor auszuberechnen gestatten würde.

Eine derartige Gleichung, die vor noch nicht langer Zeit ein unerfüllter Wunsch zu sein schien, ist tatsächlich gefunden worden und als van t'Hoff'sche Gleichung be-

kannt. Ich kann mir nicht versagen, Ihnen dieselbe vorzuführen. Sie lautet:

$$dl.K = \int \frac{Q \cdot dT}{R T^2} + \text{Konst.} \quad \dots \quad 2),$$

worin  $K$  die bekannte Konstante des Massengesetzes,  $Q$  die Wärmetönung der Reaktion,  $T$  die absolute Temperatur und Konstante eine Integrationskonstante bedeutet, die für jede Reaktion einen bestimmten unveränderlichen Wert besitzt.\*)

\*

Wir haben bisher nur jene chemischen Gleichgewichte besprochen, die in einem homogenen Systeme (einem Gasgemische, einer Lösung etc.) eintreten. Man nennt solche Systeme, weil sie nur aus einem einzigen homogenen Gebilde (einer einzigen Phase) bestehen, auch Einphasensysteme.

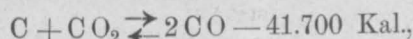
Bezüglich der Gleichgewichte in heterogenen Systemen, die aus mehr als einer Phase bestehen, also feste, flüssige und gasförmige Körper nebeneinander enthalten können, kann ich mich umso kürzer fassen, da dieselben in einem besonderen Vortrage über die Phasenlehre eingehender besprochen werden. Der Vollständigkeit halber sollen nur die wichtigsten Grundsätze, die für solche Gleichgewichte gelten, erwähnt werden.

Soll in einem Mehrphasensysteme, also z. B. zwischen Stoffen, die nebeneinander im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande existieren, Gleichgewicht herrschen, so muß

1. in jeder einzelnen Phase und
2. zwischen allen Phasen untereinander Gleichgewicht eingetreten sein.

Für das Gleichgewicht in jeder einzelnen Phase müssen natürlich die früher entwickelten Gesetze gelten. Hierbei sind jedoch nur jene Stoffe zu berücksichtigen, die in der betreffenden Phase wirklich vorkommen.

Technisch sehr wichtig ist beispielsweise die Reaktion:



weil sie die Verbrennung des Kohlenstoffes (namentlich bei niedriger Temperatur) beherrscht.

In der Gasphase tritt nur  $CO_2$  und  $CO$ , aber kein fester Kohlenstoff auf, und wir finden daher für das isotherme Gleichgewicht der Gasphase:

$$\frac{(C_{CO})^2}{C_{CO_2}} = K,$$

d. h. das Gleichgewicht ist von der Menge des vorhandenen Kohlenstoffes unabhängig, wenn nur überhaupt solcher vorhanden ist.

Im Sinne der Reaktionsgleichung ist die Wärmetönung negativ, d. h. die Verbrennung von Kohlenstoff durch  $CO_2$  erfolgt unter Wärmebindung. Es wird daher umso mehr Kohlenstoff verbrannt, bzw.  $CO$  gebildet werden, je höher die Verbrennungstemperatur liegt. Umgekehrt wird umso mehr  $CO$  in  $CO_2$  und  $C$  zerfallen, je tiefer die Temperatur sinkt. Will man daher möglichst viel  $CO$  erzeugen, wie in den Gasgeneratoren, so muß die Temperatur eine hohe sein. Bei einer Temperatur von  $400-600^\circ C$  zerfällt hingegen das Kohlenoxyd größtenteils in  $CO_2$  und  $C$ . Dies kann beispielsweise in den oberen Partien der Hochöfen eintreten und zu recht unangenehmen Zufällen Anlaß geben.

Obige Gleichgewichtsgleichung lehrt übrigens auch, daß eine vollständige Verbrennung von Kohle bei Anwen-

dung der theoretischen Luftmenge nur bei praktisch unmöglich niedriger Verbrennungstemperatur durchführbar wäre, daß also bei Feuerungen ein Luftüberschuß unvermeidlich ist.

Wir wollen nur noch die Bedingungen kennen lernen, welche für das Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Phasen gelten. Gase mischen sich in jedem beliebigen Verhältnisse miteinander; es kann also in einem Systeme nur eine einzige Gasphase existieren. Bei Flüssigkeiten ist diese vollkommene gegenseitige Mischbarkeit schon weit seltener und bei festen Körpern noch mehr.

Beschränkte Mischbarkeit bedingt also das Auftreten mehrerer Phasen nebeneinander. Diese Beschränkung der Mischbarkeit kann aber wohl nur durch Hindernisse verursacht sein, welche sich der Fortbewegung der Moleküle aus einem Raume in den anderen entgegenstellen; wären solche Hindernisse nicht vorhanden, so gäbe es überhaupt nur eine einzige Phase.

Schon die Moleküle eines einzigen Gases bewegen sich nicht ganz ungehindert, weil auch bei Gasen innere Reibung vorhanden ist, und noch größer werden diese Bewegungshindernisse bei flüssigen und festen Körpern. Aber diese innere Reibung verhindert die Mischbarkeit in keiner Weise. Dies sehen wir an Gasen und in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten; die völlige Mischung erfolgt nur langsamer, kommt aber schließlich doch zustande.

Amorphe Körper verhalten sich wie Flüssigkeiten. Bei den Kristallen scheinen auch noch innere Spannungen aufzutreten, die aber — wie das Verhalten der Mischkristalle andeutet — der Mischbarkeit kein unübersteigliches Hindernis darbieten.

Da nun im Innern der Körper kein absolutes Hindernis für ihre gegenseitige Mischbarkeit vorhanden zu sein scheint, müssen wir dasselbe an der Berührungsfläche der Körper suchen.

Bringen wir mittels einer Pipette Öl in ein Gemenge von Alkohol und Wasser, dessen Dichte jener des Öles gleich ist, so sehen wir, daß der Öltropfen, der bei einiger Vorsicht leicht die Größe einer Wallnuß annehmen kann, im Innern des wässerigen Alkohols schwimmt und die Form einer Kugel annimmt. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der gegenseitigen Anziehung der Flüssigkeitsmoleküle. Man nennt diese anziehenden Kräfte Kapillarkräfte und nimmt an, daß sie nur auf kleine Entfernungen wirksam sind. Im Innern wirkt diese Anziehung nach allen Richtungen gleich stark, so daß der Molekularbewegung kein Hindernis geboten wird. In der Nähe der Oberfläche liegende Moleküle erfahren jedoch einen Zug gegen das Innere der Flüssigkeit hin, der umso größer wird, je näher das Teilchen der Oberfläche liegt. Wollen wir ein Teilchen aus dem Innern an die Oberfläche bringen, so muß dieser Zug überwunden, d. i. Arbeit geleistet werden. Aber auch auf ein außerhalb der Flüssigkeit befindliches Teilchen derselben wird — so lange dasselbe innerhalb der Wirkungssphäre der Kapillarkräfte liegt — ein mit der Entfernung von der Flüssigkeitsoberfläche abnehmender Zug ausgeübt werden, und Stefan hat (1886) gezeigt, daß die Arbeit, welche nötig ist, um diesen Zug zu überwinden, ebenso groß ist wie jene, welche erforderlich ist, um ein Flüssigkeitsteilchen aus dem Innern an die Oberfläche zu bringen.

An der freien Oberfläche einer Flüssigkeit äußert sich diese kapillare Anziehung als Oberflächenspannung und ist bestrebt, die Oberfläche zusammenzuziehen, d. h. zu verkleinern.

Diese Oberflächenspannung ist nun das Hindernis, welches sich der Mischung verschiedener Körper entgegensetzt.

Nun existiert diese kapillare Anziehung nicht nur zwischen den Molekülen eines und desselben, sondern auch zwischen jenen verschiedener Körper, und ihre Größe ist

\*)  $RT dl.K$  ist die Arbeit, welche die Reaktion leisten kann, wenn sich  $K$  um unendlich wenig ändert. Dieselbe muß für den Fall des Gleichgewichtes aber so groß sein wie jene Arbeit, welche die bei der entgegengesetzten Reaktion frei werdende Wärme ( $Q$ ) leisten kann. Wir haben also

$$\frac{Q dT}{T} = RT dl.K.$$



von der Natur dieser Körper abhängig. Diese kapillare Anziehung verschiedener Körper wirkt der Oberflächenspannung jedes einzelnen entgegen, d. h. sie verringert dieselbe. Je größer also die kapillare Wechselwirkung zwischen zwei Körpern ist, desto kleiner wird die Oberflächenspannung an ihrer Berührungsfläche, desto kleiner wird also auch der Widerstand gegen den Übergang der Moleküle des neuen Körpers in den anderen, und desto größer wird somit die gegenseitige Mischbarkeit werden.

Da nun für eine gegebene Temperatur sowohl die Oberflächenspannung jedes Körpers als auch die kapillare Wechselwirkung zweier Körper aufeinander konstante Werte besitzen müssen, folgt hieraus unmittelbar, daß unter diesen Umständen ein im Raume *A* enthaltener Körper so lange in den Raum *B* eintreten kann, bis die in der Volumseinheit von *A* und von *B* enthaltenen Mengen dieses Körpers zueinander in einem konstanten Verhältnisse stehen. Die in der Volumseinheit enthaltene Menge eines Körpers nennt man aber seine Konzentration, und wir gelangen so zu dem zuerst von Nernst ausgesprochenen „Teilungssatze“: Ein Körper verteilt sich bei konstanter Temperatur zwischen zwei Phasen so, daß das Verhältnis der Konzentrationen desselben in beiden Phasen (der „Teilungskoeffizient“) einen konstanten Wert hat. Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, daß die Moleküle des Körpers in beiden Phasen die gleiche Größe und Zusammensetzung besitzen, denn anderenfalls wäre es ja nicht mehr derselbe Körper.

Dieser Satz gilt unter anderem auch für die Verdampfung von Flüssigkeiten. Da hier die Konzentration der Flüssigkeit bei gegebener Temperatur unveränderlich ist, wird auch die Konzentration des Dampfes für dieselbe Temperatur einen bestimmten Wert haben müssen, und dieser wird gewöhnlich durch die Dampfspannung ausgedrückt.

Die Kraft, welche einen Körper aus einer Phase in eine zweite treibt, ist das Ausdehnungsstreben desselben, d. i. seine Volumenergie. Ein Körper verdampft daher beispielsweise unter Aufwand einer bestimmten Energiemenge so lange, bis in dem ober der Flüssigkeit befindlichen Raume so viel Dampf enthalten ist, als dem der Verdampfungstemperatur entsprechenden Konzentrationsverhältnisse von Dampf und Flüssigkeit entspricht. Ist dies erreicht, so wird allerdings die Verdampfung nicht aufhören, aber es wird dann in der Zeiteinheit ebenso viel neuer Dampf gebildet, als sich vom Dampfe zu Flüssigkeit kondensiert.

Genau das gleiche gilt für jeden anderen Übergang eines Körpers aus einer Phase in eine beliebige andere, also beispielsweise für den Übergang von fest in flüssig beim Schmelzen sowohl wie beim Auflösen, bei der Dissoziation des Kalziumkarbonates (dem Kalkbrennen) u. s. w.

Der mathematische Ausdruck hierfür ist einfach zu finden. Bei der Verdampfung z. B. besteht die zu leistende Arbeit in der Volumsvergrößerung. Ist das Volum der

Flüssigkeit vor der Verdampfung  $= v_1$ , die von Flüssigkeit und Dampf aber  $v_2$  und erfolgt die Verdampfung beim Drucke  $p$ , so ist diese Arbeit  $= (v_2 - v_1) p$ . Sie muß für den Gleichgewichtszustand ebenso groß werden wie jene, welche bei der Kondensation des Dampfes gewonnen werden kann. Als Quelle dieses Arbeitsgewinnes können wir die Wärme ansehen, welche der Flüssigkeit zugeführt werden muß, um die Temperatur konstant zu erhalten, und die ebenso groß ist wie die bei der Kondensation frei werdende latente Verdampfungswärme. Nennen wir dieselbe  $Q$ , und erfolgt die Verdampfung und Kondensation bei der absoluten Temperatur  $T$ , so kann nach dem zweiten thermodynamischen Grundsatz nur ein Teil dieser Wärmemenge in Arbeit umgesetzt werden, den man nach Helmholtz „freie Energie“ nennt, und dieser muß beim Gleichgewichte dem bei der Verdampfung zu leistenden Arbeitsaufwande gleich sein. Wir kommen so zur bekannten Clapeyron-Clausius'schen Gleichung:

$$-\frac{Q dT}{T} = (v_2 - v_1) dp.$$

So können wir also ganz allgemein sagen: Gleichgewicht zwischen zwei Phasen wird dann eintreten, wenn für jeden einzelnen vorhandenen Körper die freie Energie des Überganges aus der ersten Phase in die zweite ebenso groß ist wie für den entgegengesetzten Vorgang.

\* \* \*

Genau derselbe Satz gilt aber auch für das homogene Gleichgewicht, denn die van 'tHoffsche Gleichung ist strenge genommen gar nichts anderes, als ein spezieller Fall der Clapeyronschen Gleichung, indem die Änderung der freien Energie eines Systemes bei einem chemischen Vorgange für den Fall des eingetretenen Gleichgewichtes so groß ist wie die Arbeit, welche die beim entgegengesetzten Vorgange entwickelte Wärme leisten kann.

\* \* \*

Lange Zeit schien es der Chemie ein unerreichbarer Wunsch zu sein, eine Universalformel zu finden, welche in allen Fällen zu berechnen gestattet, was geschieht, wenn man beliebige Stoffe unter beliebigen Bedingungen zusammenbringt. Dieses Ziel ist nun erreicht, die lange geträumte Zauberformel ist in der Clapeyronschen Gleichung gefunden, und wunderbarer Weise gilt die Formel ebensowohl für alle chemischen wie für alle physikalischen Vorgänge.

Diese Errungenschaft ist eine der größten Triumphe der physikalischen Chemie, der dadurch nicht im mindesten beeinträchtigt wird, daß uns heute erst in wenigen Fällen die in diese Gleichung einzusetzenden Konstanten der verschiedenen Stoffe so gut bekannt sind, um von dieser Zauberformel Gebrauch machen zu können.





Durch Integration dieser Gleichung erhält man

$$-l(a-x) = kt + \text{Konstante}$$

und mit Rücksicht darauf, daß zu Beginn des Versuches, also für  $t=0$ , auch  $x=0$  ist,

$$-la = \text{Konstante},$$

woraus sich

$$k = \frac{1}{t} l \frac{a}{a-x} \quad \dots \quad 2)$$

ergibt.

Zählt man die Zeit nicht vom Beginne des Versuches, sondern von  $t_0$ , so geht 2) in 3)

$$k = \frac{1}{t-t_0} l \frac{a-x_0}{a-x} \quad \dots \quad 3)$$

über.

Der Ausdruck auf der rechten Seite von 2) und 3) muß daher konstant sein, was auch tatsächlich die Versuche Wilhelms ergaben. Mit Hilfe dieser Gleichungen kann man, sobald aus einer einzigen Messung der Geschwindigkeitskoeffizient  $k$  bekannt ist, die zu einer beliebigen Zeit  $t$  umgesetzte Zuckermenge  $x$  berechnen. Da es unmöglich ist, einem großen Auditorium den zeitlichen Verlauf der Zuckerinversion mit Hilfe eines Polarisationsapparates zu demonstrieren, habe ich mich einer anderen Eigenschaft als der Änderung des Drehungsvermögens, nämlich der Volumänderung der Lösung während der Inversion bedient, um Ihnen diesen Vorgang sichtbar zu machen. Ich habe nämlich gefunden, daß eine mit Säure versetzte Rohrzuckerlösung bei konstanter Temperatur eine Volumkontraktion erleidet, welche in erster Annäherung der invertierten Zuckermenge proportional ist.

Sie sehen hier in einem Thermostaten, dessen Temperatur  $25^{\circ}\text{C}$  beträgt, einen zwei Liter fassenden Rundkolben, der mit einem 1 m langen Steigrohr versehen ist, dessen lichte Weite etwa 1 mm beträgt. Das Steigrohr ist mit einer Millimeterteilung versehen und die Teilstriche sind von 10 zu 10 numeriert. Vor Beginn des Vortrages wurde der Kolben und das Steigrohr bis zum obersten Teilstrich mit der Zuckerlösung gefüllt. Sie sehen wie in den 25 Minuten, welche seit Beginn des Versuches verstrichen sind, eine beträchtliche Kontraktion eingetreten ist, die noch während der Dauer meines Vortrages, wie Sie sich leicht überzeugen können, zunehmen wird. Diese Versuchsanordnung gestattet auch eine quantitative Prüfung der Wilhelmschen Gleichung für die Zuckerinversion. Dividiert man nämlich die Anzahl der Teilstriche, um die sich die Zuckerlösung während eines beliebigen, nicht zu großen Zeitintervalles kontrahiert, durch das Zeitintervall, so gibt uns der Quotient ein Maß der mittleren Geschwindigkeit der Reaktion in diesem Zeitintervall. Die Zeit mißt man in Minuten mit Hilfe einer Rennuhr. Es ist somit nach Gleichung 1):

$$\frac{dx}{dt} = F \frac{\text{Anzahl der Teilstriche}}{\text{Anzahl der Minuten}} = k(a-x).$$

$F$  ist ein Proportionalitätsfaktor, dessen Wert unbekannt ist, der aber, wie gleich gezeigt wird, in der Rechnung herausfällt. Bestimmt man nun auf die eben angeführte

Weise die Geschwindigkeiten zur Zeit  $t_1$  und  $t_2$ ,  $\frac{dx_1}{dt}$ ,  $\frac{dx_2}{dt}$ , und setzt diese Werte, da sie ja  $k(a-x_1)$  und  $k(a-x_2)$  proportional sind, in Gleichung 3) ein, so erhält man

$$k = \frac{1}{t_2-t_1} l \frac{a-x_1}{a-x_2} = \frac{1}{t_2-t_1} l \frac{\frac{dx_1}{dt}}{\frac{dx_2}{dt}} \quad \dots \quad 4).$$

Behufs Prüfung der Konstanz des Ausdruckes kann man an Stelle der natürlichen die Briggschen Logarithmen verwenden. Ich habe eine derartige Messungsreihe ausgeführt und die untenstehende Tabelle gibt das Resultat der Messungen wieder.

$\frac{dx}{dt}$ Teilstriche in 1 Minute	$t_2 - t_1$ Minuten	$\frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{\frac{dx_1}{dt}}{\frac{dx_2}{dt}} = k$
1.44	—	—
1.27	50	$113.8 \times 10^{-5}$
1.00	135	$116.5 \times 10^{-5}$
0.30	540	$126.0 \times 10^{-5}$

Die Zahlenwerte in der dritten Kolonne können, mit Rücksicht auf die rohe Art der Messung, als konstant angesehen werden. Die soeben vorgeführte Methode der Prüfung der Wilhelmschen Gleichung für chemische Vorgänge ist durch ihre Einfachheit ausgezeichnet, da sie bloß Längen- und Zeitmessungen erfordert.

Die Wilhelmsche Gleichung 1) für die Reaktionsgeschwindigkeit der Zuckerinversion ist nichts anderes als die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf chemische Vorgänge, bei denen praktisch bloß eine Molekulgattung ihre Konzentration wesentlich ändert. Solche Reaktionen, bei denen bloß eine Molekulgattung sich umsetzt, bezeichnet van t'Hoff als monomolekulare. Richtiger ist es, nach dem Vorgange von Ostwald derartige Reaktionen wie die Zuckerinversion Reaktionen erster Ordnung zu nennen; weil bloß das Bild des zeitlichen Verlaufes derselben ein solches ist, wie wenn nur eine einzige Molekulgattung sich umsetzen würde, während in Wirklichkeit — gerade bei der Zuckerinversion — auch noch das Lösungsmittel, Wasser und zweifellos die Säure, obwohl letztere ihre Konzentration nicht ändert, an der Reaktion teilnehmen. Vorgänge, bei denen  $n$  Molekulgattungen an einer Reaktion teilnehmen, bezeichnet van t'Hoff als  $n$ -molekulare Reaktionen; nach dem eben Gesagten ist leicht einzusehen, welche Reaktionen  $n$ ter Ordnung genannt werden. Außer Wilhelmy haben sich noch van t'Hoff, Ostwald, Arrhenius, Nernst und eine ganze Reihe anderer Physikochemiker mit der Erforschung der Gesetze der chemischen Kinetik beschäftigt. Grundlegend sind besonders die Untersuchungen von van t'Hoff, welche er in seiner berühmten gewordenen Monographie „Études de dynamique chimique“, Amsterdam 1884, veröffentlicht hat.

Nachdem Sie, meine Herren, den zeitlichen Verlauf einer monomolekularen Reaktion kennen gelernt haben, wollen wir noch den Einfluß der Verdünnung auf die Geschwindigkeit untersuchen. Zu diesem Behufe denken Sie sich zwei Zuckerlösungen I und II, deren Konzentrationen  $a$  und  $\frac{a}{2}$  sind; ich stelle nun die Frage: in welcher Zeit  $t$  wird der  $n$ te Teil der Zuckerlösung I und II invertiert sein?

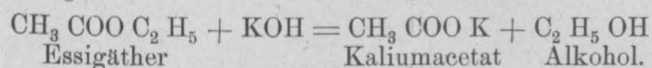
Nach Gleichung 2) ist für Lösung I, da  $x = \frac{a}{n}$ ,

$$t = \frac{1}{k} l \frac{a}{a - \frac{a}{n}} = \frac{1}{k} l \frac{1}{1 - \frac{1}{n}};$$

für die Lösung II, bei der  $x = \frac{a}{2n}$  beträgt,

$$\text{ebenfalls } t = \frac{1}{k} l \frac{\frac{a}{2}}{\frac{a}{2} - \frac{a}{2n}} = \frac{1}{k} l \frac{1}{1 - \frac{1}{n}}.$$

Würde ich daher von der Lösung I ein Liter, von der Lösung II zwei Liter verwenden, so hätte ich in beiden Fällen dieselbe Zuckermenge  $a$ , und die Inversion des  $n$ ten Teiles dieser Zuckermenge erfolgte in beiden Lösungen in derselben Zeit  $t$ . Es ist also  $t$  unabhängig von der Verdünnung. Ein ganz anderes Bild des zeitlichen Verlaufes zeigt eine bimolekulare Reaktion, also ein Vorgang, bei dem zwei Molekülgattungen in Wechselwirkung treten. Als Typus einer solchen Reaktion kann die Verseifung des Essigäther durch Alkalien dienen:



Sie sehen hier zwei Flaschen, von denen die eine ein Liter, die andere zwei Liter destillierten Wassers enthält. Ich gieße in beide Flaschen je  $10 \text{ cm}^3$  einer verdünnten Kalilösung, die mittels einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung rot gefärbt ist. Nun lasse ich gleichzeitig in beide Gefäße je  $10 \text{ cm}^3$  Essigäther fließen, schüttele um, und Sie sehen, wie die rote Farbe in der Flasche, welche weniger Flüssigkeit enthält, viel rascher verschwindet als in der anderen. Würde die Reaktion eine monomolekulare sein, so müßte die Entfärbung in beiden Gefäßen gleichzeitig erfolgen. Die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion lautet, wenn wir  $a$  und  $b$  die ursprünglichen Konzentrationen der beiden reagierenden Molekülgattungen und  $x$  die zur Zeit  $t$  umgesetzte Menge derselben bezeichnen,

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad . \quad . \quad . \quad 4).$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man, mit Rücksicht darauf, daß für  $t=0$  auch  $x=0$  ist,

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \ln \left( \frac{a-x}{b-x} \right) \frac{b}{a} \quad . \quad . \quad . \quad 5).$$

Nimmt man von vornherein äquivalente Mengen der beiden Molekülgattungen, ist also  $a=b$ , so geht Gleichung 4) in

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

über, und das Integral dieser Gleichung lautet

$$k = \frac{x}{t(a-x)a} \quad . \quad . \quad . \quad 7).$$

Denken Sie sich jetzt wiederum zwei Lösungen I und II, in denen eine bimolekulare Reaktion vor sich geht; die Konzentration der beiden Molekülgattungen sei in I  $a$ , in II  $\frac{a}{2}$ , und stellen Sie wiederum die Frage: In welcher

Zeit  $t$  wird der  $n$ te Teil von  $a$ , bzw. von  $\frac{a}{2}$  umgesetzt sein? Gleichung 7) ergibt, für die Lösung I, da  $x = \frac{a}{n}$  ist,

$$t = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{k \left( 1 - \frac{1}{n} \right)};$$

für die Lösung II, bei der  $x = \frac{a}{2n}$ ,

$$t = \frac{1}{\frac{a}{2}} \cdot \frac{1}{k \left( 1 - \frac{1}{n} \right)}.$$

Die Zeiten sind also nicht wie bei einer monomolekularen Reaktion einander gleich, sondern den ursprünglichen Konzentrationen der sich umsetzenden Molekülgattungen umgekehrt proportional. Die hier durchgeführte

Rechnung gibt Ihnen auch die Erklärung des soeben ausgeführten Versuches. Wir sind also im Besitze eines Verfahrens, welches uns zu entscheiden gestattet, ob eine Reaktion monomolekular, bimolekular oder von höherer Ordnung ist, und haben somit die Möglichkeit, einen Einblick in den Mechanismus chemischer Vorgänge zu gewinnen. Van t'Hoff war der erste, der in seiner früher erwähnten Monographie diese Gleichungen entwickelte.

Die zahlreichen bisher durchgeführten chemisch kinetischen Untersuchungen haben zu dem auffallenden Ergebnisse geführt, daß Reaktionen höherer als zweiter Ordnung nur sehr selten sind — es sind bisher nur einige wenige Reaktionen dritter Ordnung bekannt — und daß Reaktionen, die nach unserer gewöhnlichen Schreibweise quadri- oder sogar heptamolekular sind, in mehreren Phasen verlaufen. Diese Tatsache läßt sich nach van t'Hoff unter Zuhilfenahme von Vorstellungen, wie sie in der kinetischen Gastheorie üblich sind, in der Weise erklären, daß die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Zusammentreffens von mehr als zwei Molekülen, welche das Zustandekommen der Reaktion erfordert, nur eine sehr geringe ist. Es ist selbstverständlich nicht möglich, in einem einstündigen Vortrage den Gegenstand, über den ich hier spreche, erschöpfend zu behandeln, und so muß ich mich denn damit begnügen, das Wesentlichste hervorgehoben zu haben. Bevor ich jedoch schließe, will ich noch kurz den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit erwähnen.

Die Erfahrung lehrt uns, daß im allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur außerordentlich rasch ansteigt. Diese Tatsache kommt in den Differentialgleichungen und deren Integralen in der Weise zum Ausdruck, daß die Konstante  $k$  mit der Temperatur außerordentlich variiert.

Die untenstehende Tabelle der Konstanten  $k$  einer Reihe von Inversionsversuchen mit einer Zuckerlösung von bestimmter Konzentration bei verschiedenen Temperaturen wird das Gesagte am besten illustrieren. In der Tabelle bedeutet  $t$  die Temperatur,  $k$  den Geschwindigkeitskoeffizienten.

$t$	$k$
$25^\circ \text{ C}$	9.67
$40^\circ \text{ "}$	73.4
$45^\circ \text{ "}$	139
$50^\circ \text{ "}$	268
$55^\circ \text{ "}$	491.

Das rasche Ansteigen des Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Temperatur ist auch der Grund, weshalb bei Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen auf Konstanz der Temperatur besondere Sorgfalt gelegt werden muß. Die außerordentlich große Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur erklärt auch das Stürmischwerden gewisser Reaktionen, welches sich mitunter bis zur Explosion steigern kann. Wenn nämlich eine Reaktion unter Wärmeentwicklung vor sich geht und die Reaktionsgeschwindigkeit groß ist, dann wird die frei werdende Wärme die Temperatur des Systems erhöhen und dadurch eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführen. Der gesteigerte Umsatz hat aber eine vermehrte Wärmeentwicklung zur Folge, welche ihrerseits wiederum die Geschwindigkeit vergrößert u. s. f. Stürmische Reaktionen sind daher stets mit einer positiven Wärmetönung verbunden.

Außer der Temperatur und der Natur des Mediums, in dem die Reaktion vor sich geht, sind noch gewisse Zusätze zum Reaktionsgemisch, Katalysatoren, von großem Einflusse auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Über diesen Gegenstand zu sprechen muß ich mir jedoch versagen, da Herr Professor Storch an einem der nächsten Vortragsabende die Katalyse ausführlich behandeln wird.



## Die Phasenlehre.

Vortrag, gehalten am 6. März 1905 von Prof. Dr. R. Wegscheider.

Wenn wir irgend eine chemische Umwandlung betrachten, so müssen wir in erster Linie auf alle Körper unsere Aufmerksamkeit richten, welche dabei eine Änderung ihrer Menge oder ihrer inneren Beschaffenheit erfahren. Diese Körper zusammen nennen wir das sich umwandelnde System. Ein reagierendes System kann nun entweder so beschaffen sein, daß es zu gleichen Zeiten in allen seinen Teilen gleichartig ist (homogenes System, z. B. bei genügender Mischung die Gase in einer Bleikammer), oder so, daß man Anteile von verschiedener Beschaffenheit nebeneinander unterscheiden kann (heterogenes System, z. B. der Inhalt eines Kalkofens). Ein heterogenes System kann man sich zerlegt denken in eine Anzahl von Stoffen, die unter sich völlig gleichartig sind. Diese in sich gleichartigen Teile eines Systems nennt man die Phasen des Systems. Im Kalkofen hat man z. B. die vier Phasen Kalkstein, Kalk, Kohle, Gas. Kalkstein und Kalk bilden zwei Phasen. Denn wenn wir ein teilweise umgewandeltes Stück Kalkstein unter dem Mikroskop mit einer Säure zusammenbringen, so tritt die Entwicklung von  $\text{CO}_2$  nicht an allen Stellen ein, sondern nur dort, wo der Kalkstein noch nicht umgewandelt ist. Es sind also nicht alle Teile gleichartig.

Die chemischen Umwandlungen in einem homogenen System (und zwar sowohl die Geschwindigkeit ihres Verlaufes als auch der schließlich auftretende Endzustand oder das Gleichgewicht) werden durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt. Das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen, die ihre Zusammensetzung ändern können, wird durch ein ähnliches Gesetz, den Verteilungssatz, bestimmt. In den Gleichungen, welche diese Gesetze darstellen, kommen die Gehalte der Phasen an den einzelnen darin enthaltenen Molekülarten vor. Diese Molekülarten sind nicht direkt beobachtbar, sondern müssen im allgemeinen aus den Erscheinungen erschlossen werden. Hierin liegt eine gewisse Schwierigkeit. Denn es ist z. B. häufig nicht ausreichend, wenn man weiß, daß eine Phase einen bestimmten Gehalt an Wasser hat. Das Wasser bildet nicht bloß Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  (oder Vielfache davon), sondern infolge der elektrolytischen Dissoziation auch Moleküle  $\text{OH}'$  und  $\text{H}'$ . Diese sind zwar im reinen Wasser in verschwindend geringer Menge enthalten; z. B. enthält 1 kg Wasser bei  $25^\circ$  nur 0.0001 mg  $\text{H}'$ . Aber trotzdem sind sie für viele Erscheinungen geradezu ausschlaggebend. Die Berücksichtigung dieses Ionengehaltes gestattet beispielsweise, die Erscheinung vollständig zu erklären, daß von den Salzen, die nach ihrer chemischen Formel als neutrale zu bezeichnen sind, einige ( $\text{NaCl}$ ) gegen Lackmus indifferent sind, andere ( $\text{KCN}$ ) Lackmus bläuen (gerade so wie die Alkalien), noch andere ( $\text{AlCl}_3$ ) Lackmus röten (gerade so wie die Säuren).

Ähnlich spielen auch sonst bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und des Verteilungsgesetzes häufig Molekülarten eine Rolle, die wir überhaupt nicht in reinem Zustand (frei von anderen Molekülarten) darstellen können. Auch

sagen die erwähnten Gesetze nichts über Umwandlungen aus, bei denen keine Phase ihre Zusammensetzung ändert (wie etwa die Umwandlung von Kohle in Diamant).

Die theoretische Behandlung der chemischen Gleichgewichte auf Grund der Thermodynamik, aus der ja auch die früher erwähnten Gesetze folgen, soweit sie sich auf Gleichgewichte beziehen, gestattet aber auch, Gesetze aufzustellen, die von den Molekülarten unabhängig und auch auf Phasen von unveränderlicher Zusammensetzung anwendbar sind. Eines dieser Gesetze ist die Phasenregel, die ich Ihnen heute vorzuführen habe. Daneben werden wir auch einige andere, teils thermodynamisch, teils empirisch gefundene Gesetze mitbenutzen müssen.

Die Phasenregel ist eigentlich nichts anderes als der aus der Lehre von den Gleichungen bekannte Satz, daß zur Bestimmung von  $m$  Unbekannten ebensoviele Gleichungen erforderlich sind. Hat man weniger Gleichungen ( $n$ ) als Unbekannte ( $m$ ), so kann man  $m - n$  Unbekannten beliebige Werte erteilen; erst dann haben die übrigen Unbekannten bestimmte Werte. Die Wichtigkeit, welche die Phasenregel für die Chemie gewonnen hat, zeigt deutlich, wie sehr es auf eine zweckmäßige Form der Betrachtung der Erscheinungen ankommt. Gerade die Phasenregel illustriert auf das schönste den treffenden Ausspruch von Ernst Mach: „Wissenschaft ist Ökonomie des Denkens“.

Unsere Unbekannten sind nun die Größen, welche die Beschaffenheit einer Phase charakterisieren, unsere Gleichungen die Bedingungen, die beim Gleichgewicht erfüllt sein müssen.

Wodurch wird die Beschaffenheit einer Phase bestimmt? Offenbar von der Natur der Phase (gasförmig, flüssig u. s. w.), von der Natur der Stoffe, die man braucht, um die Phase herzustellen (vergl. Zuckerlösung und Salzlösung), von dem Mengenverhältnis dieser Stoffe, ferner von Druck und Temperatur. Durch diese Angaben sind alle Eigenschaften bestimmt. Z. B. hat die Dichte einer Zuckerlösung dann und nur dann einen bestimmten Wert, wenn sie eine bestimmte Zusammensetzung, ferner eine bestimmte Temperatur hat und unter einem bestimmten Druck steht. Um die Zusammensetzung einer Phase auszudrücken, braucht man eine Gehaltsangabe weniger als die Zahl der Bestandteile, die zur Herstellung unbedingt erforderlich sind. Besteht eine Phase aus reinem Wasser, so braucht man gar keine Gehaltsangabe; daran ändert auch der Umstand nichts, daß man, statt direkt Wasser zu nehmen, von Wasserstoff und Sauerstoff ausgehen könnte. Für Zuckerlösung genügt eine Gehaltsangabe (z. B. der Zuckergehalt; der Wassergehalt ist dadurch schon bestimmt).

Sollen nun mehrere Phasen im Gleichgewicht stehen, so müssen sie gleiche Temperatur und gleichen Druck haben, ferner muß jede Phase für sich im Gleichgewicht sein. Außerdem ist noch erforderlich, daß kein Stoff aus einer Phase in eine andere übertreten kann. Ein solcher Über-

tritt ist überhaupt nicht für jede beliebige Molekülart möglich. Beispielsweise kann man in eine Zuckerlösung nie Wasserstoffionen allein hineinbringen, sondern nur Wasser oder Salzsäure u. s. w. Die Gleichgewichtsbedingungen zwischen verschiedenen Phasen müssen sich daher vollständig darstellen lassen, wenn man nur die Stoffe berücksichtigt, welche von den Phasen an andere abgegeben werden können, und nicht die Molekülarten, die darin enthalten sein können. Durch diese Stoffe muß sich offenbar auch die wechselnde Zusammensetzung der Phasen vollständig ausdrücken lassen.

Hieraus ergibt sich der für das heterogene Gleichgewicht fundamentale Begriff der unabhängigen Bestandteile eines Systems. Unter den unabhängigen Bestandteilen versteht man die Mindestzahl jener Stoffe, die zum Aufbau des Systems und zur Darstellung der Zusammensetzung jeder Phase benötigt werden.

Besteht also ein System nur aus Wasser in seinen verschiedenen Formen (Eis, flüssiges Wasser, Dampf), so hat man einen unabhängigen Bestandteil. Denn wenn man Wasser in irgend einer Form nimmt, kann man durch passende Temperatur- und Druckänderungen alle drei Phasen herstellen. Ihre Zusammensetzung ist durch die Angabe, daß sie Wasser sind, vollständig bestimmt; sie unterscheiden sich nur dadurch, daß ihre Eigenschaften in verschiedener Weise von Druck und Temperatur abhängen. Die Bedeutung des Wortes „Mindestzahl jener Stoffe“ in der Definition der unabhängigen Bestandteile erhellt daraus, daß man das System auch aus Wasserstoff und Sauerstoff, also aus zwei Stoffen, herstellen könnte. Aber das hat keine Bedeutung, da in dem betrachteten System nie Wasserstoff allein aus einer Phase in die andere übergehen kann.

Anders liegt die Sache beim Kalkbrennen. Denken wir uns der Einfachheit halber einen luftfreien Kalkofen mit Außenfeuerung, so bringen wir in das Innere nur Kalkstein; wir bauen also das System bloß aus einem Stoff auf. Trotzdem müssen wir zwei unabhängige Bestandteile annehmen, denn nicht jede Phase hat die Zusammensetzung des Kalksteins. Nehmen wir als Bestandteile  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$ , so können wir die Zusammensetzung jeder Phase ausdrücken. Damit steht in Zusammenhang, daß beim Zerfall des  $\text{CaCO}_3$  dieser Stoff nicht als Ganzes in eine andere Phase übertritt, sondern  $\text{CaO}$  in die zweite feste Phase,  $\text{CO}_2$  aber in die Gasphase gelangt.

Wie viel Unbekannte müssen nun ermittelt werden, damit die Beschaffenheit des Systems beim Gleichgewicht vollständig bestimmt sei? Es sind offenbar zu ermitteln der Druck, die Temperatur und die Zusammensetzung jeder Phase. Haben wir  $\alpha$  Bestandteile, so brauchen wir für jede Phase  $\alpha - 1$  Gehaltsangaben; ist die Zahl der Phasen  $\beta$ , so brauchen wir im ganzen  $\beta(\alpha - 1)$  Gehaltsangaben. Mit Einschluß von Druck und Temperatur haben wir also  $\beta(\alpha - 1) + 2$  Unbekannte.

Wie sehen nun die Gleichgewichtsbedingungen eines heterogenen Systems aus? Sie ergeben sich aus dem sogenannten zweiten Hauptsatz der Thermodynamik oder dem Satz von der Vermehrung der Entropie. Dieser lehrt, daß nur Vorgänge möglich sind, die die Arbeitsfähigkeit der vorhandenen Energien im ganzen vermindern. (Beispiele: Ausgleich von Temperaturdifferenzen, Reaktion zwischen Zn und  $\text{CuSO}_4$ .) Er ist eines der bestfundierten Naturgesetze. Denn er läßt sich streng und allgemein beweisen, sobald man etwa den Satz zugibt, daß Wärme nicht von selbst (d. h. ohne daß sonst etwas geschieht) von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergeht, oder auch den Satz, daß ein perpetuum mobile unmöglich ist.

Für das Gleichgewicht an der Berührungsstelle zweier Phasen folgt aus dem zweiten Hauptsatz, daß die Potentiale jedes Bestandteiles in beiden Phasen gleich sein müssen. Unter dem Potential eines Bestandteiles in einer

Phase versteht man die Zunahme der Arbeitsfähigkeit der Phase, die stattfindet, wenn in eine unendlich große Menge derselben die Mengeneinheit des betreffenden Bestandteiles eintritt, oder mit anderen Worten, wenn die Einheit des Bestandteiles so eintritt, daß die Zusammensetzung der Phase nicht geändert wird. Aus dieser Definition folgt unmittelbar, daß die Potentiale der Bestandteile in den Phasen und daher auch die Bedingungen für das heterogene Gleichgewicht nur von der Beschaffenheit der Phasen (also von ihrer Natur und Zusammensetzung sowie von Druck und Temperatur) abhängen können, aber nicht von ihrem Gewicht. Das steht mit der Erfahrung im Einklang (vergl. Wasser und Dampf, gesättigte Salzlösung mit festem Salz). Die Potentiale und daher auch die Gleichgewichtsbedingungen müssen also durch Formeln darstellbar sein, welche unsere Unbekannten und außerdem bestimmte Zahlen enthalten, die von der Natur der Bestandteile und der Phasen (sowie von den Maßeinheiten) abhängen.

Daß für das Gleichgewicht Gleichheit der Potentiale erforderlich ist, können wir uns in folgender Weise begreiflich machen. Es habe ein Bestandteil in zwei Phasen die Potentiale  $\pi'$  und  $\pi''$ . Tritt die sehr kleine Menge  $dM$  dieses Bestandteiles aus der Phase '' in die Phase ' über, so nimmt die Arbeitsfähigkeit der Phase ' um  $\pi' dM$  zu, die der Phase '' um  $\pi'' dM$  ab. Die gesamte Zunahme der Arbeitsfähigkeit des Systems ist dann  $(\pi' - \pi'') dM$ . Möglich ist nun nach dem zweiten Hauptsatz ein Vorgang, wenn dabei die Arbeitsfähigkeit abnimmt. Es muß also die Zunahme der Arbeitsfähigkeit einen negativen Wert haben, also  $\pi' < \pi''$ . Es können also Bestandteile nur von Phasen höheren Potentials zu Phasen niederen Potentials übertreten, geradeso wie Wärme von Orten höherer Temperatur zu Orten niedriger Temperatur fließt. Da erfahrungsgemäß Konzentrationsdifferenzen in gleichartigen Phasen sich ausgleichen, also die Stoffe von Orten höherer Konzentration zu Orten niedriger Konzentration gehen, sehen wir zugleich, daß das Potential eines Bestandteiles unter sonst gleichen Umständen umso höher ist, je größer seine Konzentration ist.

Nur dann kann nichts geschehen (d. h. nur dann herrscht Gleichgewicht), wenn alle Potentialdifferenzen verschwunden sind. Hieraus folgt der wichtige Satz: Zwei Phasen, die mit einer dritten im Gleichgewicht sind, sind auch untereinander im Gleichgewicht. Denn daraus, daß sie mit einer dritten im Gleichgewicht sind, folgt, daß sie gleiche Potentiale haben. (Beispiel: Beim Schmelzpunkt haben Wasser und Eis denselben Dampfdruck.)

Um zur Phasenregel zu gelangen, müssen wir noch die Zahl der Gleichgewichtsbedingungen bei  $\alpha$  Bestandteilen und  $\beta$  Phasen ermitteln. Bezeichnen wir das Potential des Bestandteiles 1 in der Phase ' mit  $\pi_1'$ , so muß für den Bestandteil 1 die Bedingung erfüllt sein:  $\pi_1' = \pi_1'' = \dots = \pi_1^{(\beta-1)} = \pi_1^{(\beta)}$ . Das gibt  $\beta - 1$  Gleichungen. Ebenso liefert uns jeder andere unabhängige Bestandteil  $\beta - 1$  Gleichungen. Wir haben also im ganzen  $\alpha(\beta - 1)$  Gleichungen.

Ziehen wir nun von der Anzahl der Unbekannten die Zahl der Gleichungen ab, so erhalten wir die Zahl der Unbekannten ( $F$ ), welche durch die Gleichgewichtsbedingungen nicht bestimmt werden, und welche daher (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) auch beim Gleichgewicht beliebige Werte haben können. Diese Zahl  $F$  nennt man die Zahl der Freiheiten des Systems. Sie ist bestimmt durch  $F = \beta(\alpha - 1) + 2 - \alpha(\beta - 1) = \alpha - \beta + 2$ . Das ist die von Gibbs zuerst abgeleitete und dann von Roozeboom und in anderer Form von van t'Hoff ausgearbeitete Phasenregel.

Beim Gleichgewichte sind nur Systeme möglich, bei denen  $F$  Null oder positiv ist. Ist  $F = 0$ , so kann man alle Unbekannten aus den Gleichungen berechnen, d. h. es ist Gleichgewicht nur bei ganz bestimmten Werten von Druck



Temperatur und Zusammensetzung der Phasen möglich. Ist  $F$  positiv, so können die Gleichgewichtsbedingungen umso mehr befriedigt werden; man kann sogar einer oder mehreren der Unbekannten willkürliche Werte erteilen. Es sind also Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen und Drucken möglich. Wäre dagegen  $F$  negativ, so hätte man mehr Gleichungen als Unbekannte. Man könnte aus einem Teile der Gleichungen alle Unbekannten berechnen. Damit Gleichgewicht herrscht, müßten die so berechneten Werte der Unbekannten auch die übrig gebliebenen Gleichungen befriedigen; das wäre aber bei Gleichungen, die nicht aus den anderen abgeleitet sind, ein außerordentlicher Zufall.

Somit können wir sagen, daß beim Gleichgewichte  $F$  nicht negativ sein kann, also  $F \geq 0$ . Da nun die Zahl der Bestandteile von den Stoffen abhängt, die wir zur Herstellung des Systems verwenden, ergibt sich daraus, daß die Zahl der beim Gleichgewichte möglichen Phasen eine bestimmte Zahl nicht überschreiten kann. Es ist  $\alpha - \beta + 2 \geq 0$  oder  $\beta \leq \alpha + 2$ .

Haben wir bloß einen Bestandteil, so ist  $\beta$  höchstens gleich 3.  $F$  ist im allgemeinen  $3 - \beta$ . Als Unbekannte haben wir bloß Temperatur und Druck, da die Zusammensetzung der Phasen nicht wechseln kann. Man kann also alle Gleichgewichte in ein Koordinatensystem eintragen, bei dem man Temperaturen als Abszissen und Drucke als Ordinaten wählt.

Für das Wasser stellt sich die Sache folgendermaßen (die Kurven sind nicht im richtigen Maßstabe gezeichnet, sondern nur schematisch):

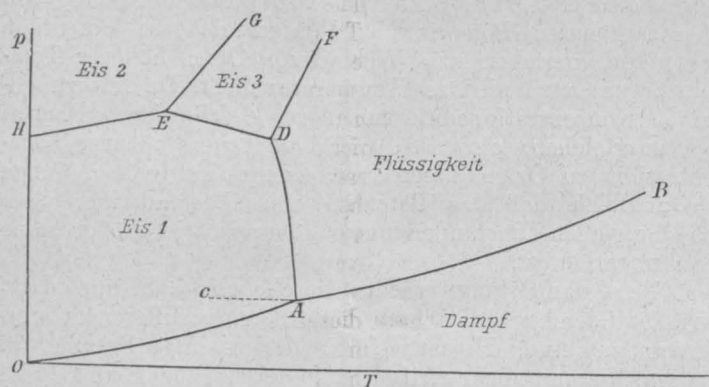


Abb. 1.

Bei drei Phasen ist  $F = 0$ , also Gleichgewicht nur bei einem bestimmten Drucke und einer bestimmten Temperatur. Dieser Zustand wird daher graphisch durch einen Punkt (sogenannter dreifacher Punkt oder Tripelpunkt) dargestellt. So bedeutet der Punkt A das Nebeneinanderbestehen von Dampf, Flüssigkeit und Eis bei  $0.0074^\circ \text{C}$  bei einem Drucke von  $4.6 \text{ mm Hg}$ . Ändert man daran etwas, so ist kein Gleichgewicht zwischen den drei Phasen möglich; mindestens eine muß verschwinden. So geht bei Druckvermehrung alles in Dampf über, bei Druckverminderung verschwindet der Dampf. Bei Temperaturerhöhung verschwindet das Eis, bei Temperaturerniedrigung die Flüssigkeit.

An der Luft ist allerdings das Gleichgewicht zwischen den drei Phasen bei verschiedenen Drucken (Barometerständen) möglich. Aber da ist die Luft als zweiter Bestandteil hinzugetreten und dadurch die Zahl der Freiheiten um eine vermehrt.

Bei zwei Phasen ist  $F = 1$ . Man hat also zwei Unbekannte, aber nur eine Gleichgewichtsbedingung; erst wenn man eine bestimmte Temperatur gewählt hat, ist der Druck bestimmt. Für das Gleichgewicht ist also nur erforderlich, daß eine bestimmte Beziehung zwischen Temperatur und Druck besteht. Diese Gleichgewichte werden durch Kurven dargestellt. Für die Abhängigkeit von der Temperatur gibt

die Thermodynamik die Formel  $dp = \frac{r}{T \cdot \Delta v} dT$ , wo  $dp$  und  $dT$  zusammengehörige Änderungen von Druck und Temperatur,  $T$  die Temperatur in absoluter Zählung,  $r$  die bei der Umwandlung von  $1 g$  verschwindende Wärme,  $\Delta v$  die bei der Umwandlung von  $1 g$  entstehende Volumzunahme bedeuten. Haben  $r$  und  $\Delta v$  das gleiche Zeichen, so haben auch  $dp$  und  $dT$  das gleiche Zeichen. Das heißt: Bei höherer Temperatur ist zum Gleichgewichte ein höherer Druck erforderlich, wenn jene Phase, die aus der anderen unter Wärmebindung entsteht, das größere Volumen (die kleinere Dichte) hat; das ist z. B. bei jeder Verdampfung der Fall.

Für das Gleichgewicht zwischen flüssigem Wasser und Dampf werden wir also eine Kurve erhalten, die durch den Punkt A geht und von links nach rechts aufsteigt (A B). Wird bei gegebener Temperatur der Druck kleiner, als dieser Kurve entspricht, so verdampft die Flüssigkeit; es kann also nur Dampf existieren. Bei höherem Drucke kann im Gleichgewichte nur Flüssigkeit existieren.

Wie weit die Dampfdruckkurve nach rechts reicht, kann nur die Erfahrung entscheiden. Diese ergibt, daß sie nicht ins Unendliche reicht, sondern bei ungefähr  $360^\circ \text{C}$  und  $195 \text{ atm}$  Druck aufhört. Dort im sogenannten kritischen Punkte verschwindet nämlich jeder Unterschied zwischen Dampf und Flüssigkeit, und es gibt daher bei höheren Temperaturen auch kein Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf. Dasselbe (nur bei anderen Temperaturen und Drucken, z. B. für  $\text{CO}_2$  bei  $31^\circ \text{C}$  und  $77 \text{ atm}$  Druck) findet auch bei anderen Stoffen statt. Eine Erklärung für diese Tatsache, die durch die Gleichung von van der Waals ihren Ausdruck findet, gibt die kinetische Theorie des flüssigen und gasförmigen Zustandes.

Analog muß auch das Nebeneinanderbestehen von Eis und Dampf durch eine Kurve O A dargestellt werden. Wenn wir annehmen, daß Eis bis zum absoluten Nullpunkte existieren kann, so müssen wir annehmen, daß die Kurve wirklich bis 0 verläuft und der Dampfdruck des Eises nicht schon früher Null wird. Denn sonst hätte Eis von verschiedener Temperatur das gleiche Potential, nämlich das Potential des Dampfes vom Druck Null, also des leeren Raumes, welches nicht von der Temperatur abhängen kann. Dann müßte aber Eis von verschiedener Temperatur im Gleichgewichte sein können, was allen Erfahrungen widerspricht.

Es fragt sich nun, ob die Annahme, jeder feste Körper könne bei jeder Temperatur verdampfen, bis ein gewisser Gleichgewichtsdruck erreicht ist, nicht mit der Erfahrung im Widerspruche steht. Viele Stoffe, z. B. die Metalle, zeigen ja schon bei unseren gewöhnlichen Temperaturen keine Spur von Verdampfung. Es muß aber beachtet werden, daß alle unsere Methoden eine sehr beschränkte Empfindlichkeit haben, also nicht beliebig kleine Vorgänge nachzuweisen gestatten. Immerhin ist die Verdampfung der Metalle schon bei Temperaturen nachgewiesen worden, bei denen sie ohne besonders empfindliche Beobachtungsmethoden als völlig unflüchtig erscheinen. So hat man Zink bei  $1800^\circ$  (also bei der Temperatur eines Dampfkessels mit  $10 \text{ atm}$  Betriebsspannung), Silber bei  $6800^\circ$  verdampfen können. Die Schmelzpunkte dieser Metalle liegen bei  $4200^\circ$  bzw.  $9450^\circ$ .

Ein dritte Kurve A D erhalten wir für das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Eis. Diese unterscheidet sich sehr wesentlich von den beiden anderen. Denn zu einer höheren Temperatur gehört ein kleinerer Druck, und sehr große Druckänderungen beeinflussen die Gleichgewichtstemperatur nur wenig. Die erstere Besonderheit folgt aus der früher gegebenen Formel, sobald man weiß, daß beim Wasser der Vorgang, welcher Wärme verbraucht (das Schmelzen des Eises), mit einer Volumverminderung verknüpft ist. Es haben also  $r$  und  $\Delta v$  verschiedene Zeichen,

und demgemäß nimmt der Gleichgewichtsdruck mit steigen der Temperatur ab.

Die meisten Körper schmelzen unter Volumvermehrung; infolgedessen nimmt bei ihnen der Gleichgewichtsdruck mit der Temperatur zu.

Die zweite Besonderheit trifft man aber bei allen Schmelzvorgängen, die bisher untersucht sind. Auch sie folgt aus der Formel. Denn die Schmelzwärme ist in allen Fällen groß, die Volumänderung klein; es muß also einem kleinen  $dT$  ein großes  $dp$  entsprechen.

Durch diese Kurven zerfällt unsere Koordinatenebene in Flächen, welche den einzelnen Phasen entsprechen; so lange nur eine Phase da ist, kann man sowohl Druck als Temperatur ändern, oder man hat (in der Sprache der Phasenregel) zwei Freiheiten. Die Tripelpunkte sind Schnittpunkte dreier, nicht mehrerer Kurven; denn sonst könnten (im Widerspruche mit der Phasenregel) mehr als drei Phasen koexistieren.

Es fragt sich noch, wie weit die Kurve flüssig-fest fortzusetzen ist. Manche Forscher glauben, daß sie in einem kritischen Punkte endigt, wo fester Körper und Flüssigkeit identisch werden. Als Stütze für diese Ansicht läßt sich anführen, daß bei hohem Drucke alle festen Stoffe an Plastizität zunehmen (Fließen, Zusammenschweißen von Pulvern). Da aber Plastizität mit der Natur der festen Körper nicht im Widerspruche steht, kann ihre Zunahme nicht unbedingt als Beweis für eine Annäherung an den flüssigen Zustand betrachtet werden. Wenn ein kritischer Punkt fest-flüssig existiert, so müssen bei Annäherung an ihn alle Eigenschaften der beiden Zustände sich einander bis zur Gleichheit annähern, und die Umwandlungswärme muß gleichzeitig bis Null herabsinken. Das tritt aber bei hohem Drucke nach den Versuchen von Tammann nicht ein.

Wohl kann bei einem bestimmten Drucke die Dichte gleich werden, aber dabei wird die Umwandlungswärme nicht Null. Es werden also nicht die beiden Zustände identisch, sondern es gibt nur bestimmte Werte von Druck und Temperatur, bei denen einzelne (aber nicht alle) Eigenschaften identisch werden. Es ist also unwahrscheinlich, daß in dem experimentell zugänglichen Gebiete ein kritischer Punkt fest-flüssig existiert.

Wohl aber geht die Kurve  $AD$  aus einem anderen Grunde nicht bis zu unendlichen Drucken fort, und zwar wegen der Erscheinung der Polymorphie. Derselbe Stoff kann verschiedene feste Formen bilden (z. B. Kohlenstoff als Ruß, Graphit und Diamant). Es sind daher außer dem dreifachen Punkte  $A$  auch noch andere Tripelpunkte möglich, insbesondere auch solche, bei denen zwei feste und eine flüssige Phase koexistieren. Ein solcher Tripelpunkt, bei dem unser gewöhnliches Eis mit einer anderen Eisart (Eis 3) und mit Wasser im Gleichgewichte ist, liegt bei  $D$  ( $-22^{\circ}\text{C}$ , 2200 Atm.). Dort schließt die Kurve  $DF$  an, die sich auf das Gleichgewicht des Eises 3 mit Wasser bezieht. Ein dritter Tripelpunkt (Gleichgewicht zwischen drei verschiedenen Eisarten) liegt bei  $E$  ( $-37^{\circ}$ , 2240 Atm.). Die Kurven  $ED$ ,  $EG$ ,  $EH$  beziehen sich auf die Gleichgewichte zwischen je zwei Eisarten.

Auch die Kurve  $OA$  kann infolge der Polymorphie in mehrere Stücke zerfallen. Das ist z. B. beim Schwefel der Fall.

Die Tripelpunkte entsprechen Gleichgewichten zwischen drei Phasen, und zwar:

$A$  ( $95^{\circ}$ , Druck sehr klein) rhombischer und monokliner Schwefel, Dampf;

$B$  ( $120^{\circ}$ , Druck sehr klein) monokliner und flüssiger Schwefel, Dampf;

$D$  ( $151^{\circ}$ , 1280 Atm.) rhombischer, monokliner und flüssiger Schwefel.

Die Kurven  $OA$ ,  $AB$ ,  $BC$ ,  $AD$ ,  $BD$ ,  $DE$  geben wieder Drucke und Temperaturen an, bei denen im Gleichgewichte

zwei Phasen existieren können. Die durch die Kurven und die Koordinatenachsen begrenzten Flächen stellen die Existenzgebiete der einzelnen Phasen dar (z. B.  $ABD$  das des monoklinen Schwefels).

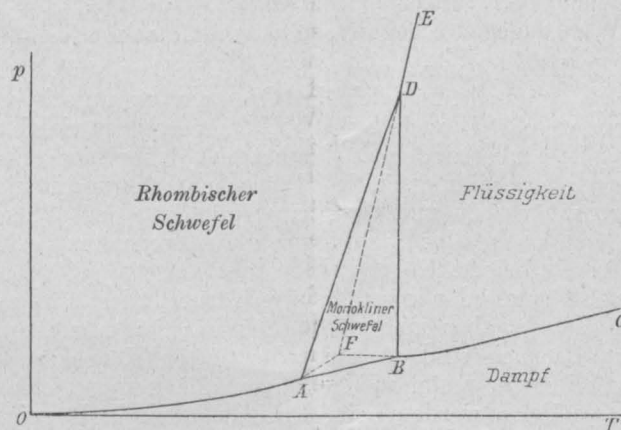


Abb. 2.

Die Kurven  $AD$  und  $BD$  steigen sehr steil auf, was besser aus den angegebenen Zahlen als aus der der Raumsparnis wegen etwas verzeichneten Abbildung hervorgeht. Das tritt immer ein, wenn die Umwandlungswärme groß und die Volumänderung klein ist; das ist aber bei allen bekannten Schmelzvorgängen und bei den meisten Umwandlungen polymorpher fester Stoffe der Fall (die Umwandlung von Eis 1 in Eis 2 oder 3 bildet allerdings eine Ausnahme). Daraus folgt dann, daß die Temperaturen, bei denen zwei feste Phasen oder eine feste und eine flüssige Phase im Gleichgewichte stehen, durch mäßige Druckänderungen sehr wenig beeinflusst werden. Daher kann man für Drucke, die sich von einer Atmosphäre nicht allzuweit unterscheiden, und wenn es auf Hundertelgrade nicht ankommt, eine ganz bestimmte Temperatur als Schmelzpunkt bezeichnen. Ebenso kann man unter den erwähnten Voraussetzungen meistens von einer ganz bestimmten Temperatur (dem Umwandlungspunkte) sprechen, bei dem zwei feste Phasen nebeneinander existieren können; unterhalb dieser Temperatur ist die eine Phase nicht beständig (z. B. monokliner Schwefel), oberhalb derselben die andere (z. B. rhombischer Schwefel).

Die polymorphen Formen eines festen Körpers können recht zahlreich sein. So sind z. B. von Ammonitrat zwischen Zimmertemperatur und  $130^{\circ}$  vier Formen bekannt, die alle innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles stabil sind. Die Umwandlungspunkte liegen bei  $33^{\circ}$ ,  $84^{\circ}$  und  $125^{\circ}$ .

So zerfällt also das Gebiet der festen Zustände, welches unten durch die Dampfdruckkurven und rechts durch die Schmelzkurven begrenzt wird, in eine Anzahl von Flächen, die den einzelnen polymorphen Formen angehören. Es fragt sich noch, ob diese Flächen sich bis links zur Ordinatenachse und oben ins Unendliche ausdehnen. Die Mehrzahl der Chemiker wird diese Frage gegenwärtig wohl bejahen. Aber es darf nicht verschwiegen werden, daß der hervorragendste Spezialforscher auf diesem Gebiete (Tammann) zu einer anderen Ansicht über die Grenzen des festen Zustandes gekommen ist. Um diese Ansicht zu begreifen, müssen wir zunächst den Unterschied zwischen festen und flüssigen Stoffen genauer ins Auge fassen. Gewöhnlich gründet man die Unterscheidung darauf, daß feste Körper eine bestimmte Form haben, Flüssigkeiten aber die Form des Gefäßes annehmen, also auf die Leichtigkeit, mit der die Teilchen gegeneinander verschoben werden können. Dieser Unterschied ist aber unbefriedigend. Wenn man hocherhitztes Glas allmählich abkühlt, so wird es immer dickflüssiger und starrer, ohne daß man einen bestimmten Zeitpunkt angeben könnte, wo es aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Hiedurch unterscheidet sich das



Erstarren des Glases scharf von dem des Wassers. Es ist daher logisch anzunehmen, daß Glas beim Abkühlen nicht aus einem Zustande in einen anderen übergeht, sondern nur seine Eigenschaften quantitativ ändert, wie es ja alle Körper bei Temperaturänderungen tun. Wir können das Glas bei Zimmertemperatur als eine Flüssigkeit betrachten, deren Teilchen besonders wenig verschiebbar sind. Diesbezüglich unterscheidet sich das Glas nur quantitativ vom Glyzerin, welches ja auch bei hohen Temperaturen viel dünnflüssiger ist als bei niederen. Man hat sich daher nach einem anderen Unterscheidungsmerkmal zwischen festen und flüssigen Körpern umgesehen und es darin gefunden, daß Flüssigkeiten sich nach allen Richtungen gleich verhalten (isotrop sind), krystallisierte Körper aber nicht (anisotrop sind). Das gilt auch für regulär krystallisierte Körper; diese sind zwar optisch isotrop, aber nicht bezüglich Elastizität und Spaltbarkeit. Hienach sind die amorphen festen Körper zu den Flüssigkeiten zu rechnen; sie zeigen alle keinen Schmelzpunkt, sondern werden beim Erhitzen allmählich weicher. Dagegen sind die sogenannten flüssigen und fließenden Krystalle, die zum Teil so leicht beweglich wie Olivenöl, aber optisch anisotrop sind und bei einer bestimmten Temperatur plötzlich in isotrope Flüssigkeiten übergehen, zu den festen Körpern zu rechnen. Bei dieser Abgrenzung der Aggregatzustände wäre es allerdings zweckmäßig, die Worte fest und flüssig zu vermeiden und von isotrop und anisotrop zu reden; aber das ist bisher nicht durchgeführt.

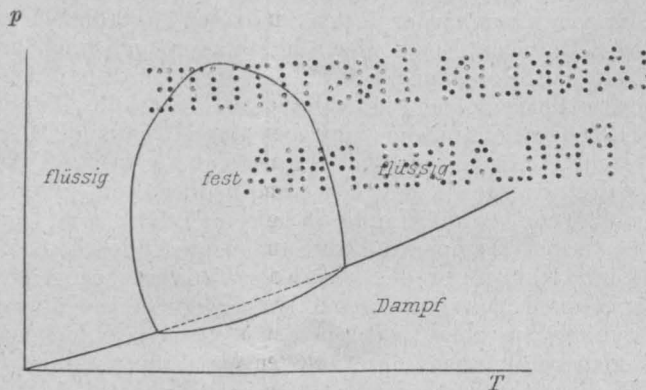


Abb. 3.

Tammann nimmt nun die durch Abb. 3 dargestellten Grenzen des festen (anisotropen) Zustandes an. Hiedurch wird die Tatsache dargestellt, daß viele Flüssigkeiten bei starker Abkühlung glasartig fest werden, während sie bei mäßiger Abkühlung kristallisieren. Der Bereich des festen Zustandes zerfällt natürlich in die Felder der einzelnen polymorphen Formen. Das wesentliche der Tammann'schen Auffassung ist, daß es für jeden Stoff tiefe Temperaturen geben muß, bei denen er auch bei kleinen Drucken aus dem festen (kristallisierten) in den flüssigen (amorph-glasigen) Zustand übergeht, und ebenso hohe Drucke, bei denen er bei jeder Temperatur flüssig bleibt.

Die vorstehende Darstellung der möglichen Zustände nach der Phasenregel bezieht sich nur auf stabile Gleichgewichtszustände. Die wirklichen Zustände sind aber dadurch nicht erschöpft. Denn das Gleichgewicht stellt sich nicht immer rasch ein und manchmal sogar so langsam, daß es gar nicht leicht ist, zu erkennen, daß ein bestehender Zustand nicht stabil ist. So kann Wasserdampf überkaltet werden; die Kondensation tritt dann oft plötzlich ein, wenn Staubteilchen oder Gasionen dazukommen (vgl. Gewitterregen und Hagel). Flüssiges Wasser kann man über den Siedepunkt erhitzen (Siedeverzug) oder unter seinen Schmelzpunkt abkühlen; die Erstarrung tritt aber sofort ein, wenn man einen Eissplitter hineinwirft. Diese Wirkung von Keimen ist eine sehr allgemeine. Ist einmal eine Spur der

Phase da, die sich beim Gleichgewichte bilden muß, so geht die Umwandlung viel leichter, als wenn diese Phase vollständig fehlt. Unterkühltes Wasser kann natürlich auch verdampfen. Solange die Eisbildung nicht eintritt, ist also ein Gleichgewicht zwischen unterkühltem Wasser und Dampf möglich, entsprechend der Kurve  $AC$  in Abb. 1, die eine direkte Fortsetzung der Kurve  $AB$  bildet. Allgemein hat die unbeständige Form den höheren Dampfdruck. Denn sie muß das höhere Potential haben, und muß daher auch mit einem Dampf von höherem Potential oder größerer Arbeitsfähigkeit, also mit einem Dampf von größerer Dichte im Gleichgewichte stehen. Aus dem gleichen Grunde muß auch eine instabile Form die größere Löslichkeit haben. Formen, die miteinander im Gleichgewicht stehen, haben dagegen gleiche Löslichkeit und gleichen Dampfdruck. Diese Sätze sind oft wichtig, um die stabile und die instabile Form als solche zu erkennen, wenn die Umwandlung so langsam verläuft, daß man sie schwer direkt nachweisen kann. Ein weiteres Kriterium dafür bildet der Satz, daß jeder Vorgang möglich ist, der Arbeit leisten kann.

Instabile Gleichgewichte, die sich beim Schwefel durch das Ausbleiben der Bildung des monoklinen Schwefels ergeben, sind in Abb. 2 verzeichnet. Der rhombische Schwefel kann über seinen Umwandlungspunkt erhitzt werden und gibt dann die Dampfdruckkurve  $AF$ .  $F$  ist ein Tripelpunkt, bei dem rhombischer, flüssiger und dampfförmiger Schwefel im Gleichgewicht sind; bei der zugehörigen Temperatur ( $114^\circ$ ) schmilzt also der rhombische Schwefel.  $FB$  ist dann die Dampfdruckkurve des unterkühlten flüssigen Schwefels,  $FDE$  gibt die Abhängigkeit des Schmelzpunktes des rhombischen Schwefels vom Druck an. In Abb. 3 bedeutet die gestrichelte Linie die (in diesem Gebiet einem instabilen Gleichgewicht entsprechende) Dampfdruckkurve der Flüssigkeit.

Die Möglichkeit, instabile Formen überhaupt zu erhalten, findet ihren Ausdruck in dem von Ostwald ausgesprochenen Gesetz der Umwandlungsstufen, welches sagt, daß aus einer instabilen Form nicht direkt die stabilste, sondern die nächst stabilere entsteht. Versetzt man z. B. eine Kalziumsalzlösung mit Ammonkarbonat bei Zimmertemperatur, so erhält man nicht gleich die unter diesen Umständen stabilste Form des Kalziumkarbonats (den Kalkspat); vielmehr entsteht zunächst eine amorphe löslichere Fällung, die sich allmählich in Kalkspat verwandelt. Eine Form (Arragonit), die stabiler und weniger löslich ist als die amorphe, aber weniger stabil als Kalkspat, erhält man beim Fällung in der Hitze; unter der Flüssigkeit geht der Arragonit dann allmählich in Kalkspat über, aber nicht, wenn er abfiltriert und getrocknet wurde.

Die Geschwindigkeit solcher Umwandlungen hängt überhaupt sehr von der Natur der Stoffe und den sonstigen Umständen ab. Für dieselben Phasen kann man sagen, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit, die beim Umwandlungspunkt natürlich Null ist, von dort mit sinkender Temperatur zuerst zunimmt, dann aber abnimmt. Bei genügend tiefer Temperatur werden alle Umwandlungsgeschwindigkeiten so gering, daß sie praktisch gleich Null sind. Hiedurch kann man auch das glasige Erstarren vieler kristallisationsfähiger Flüssigkeiten bei rascher Abkühlung erklären, ohne die Tammann'sche Auffassung zu Hilfe zu nehmen. Man durchläuft die Temperaturen unter dem Schmelzpunkt so rasch, daß für die Bildung der hier stabilen Kristalle keine Zeit ist; bei tiefer Temperatur tritt dann keine Umwandlung ein, obwohl das erhaltene Glas nicht der stabile Zustand ist.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß auch Phasen wichtig sein können, die innerhalb der untersuchten Temperaturen und Drucke nirgends stabil sind. Das gilt z. B. für den gelben Phosphor. Seine Instabilität ergibt sich daraus, daß er löslicher und flüchtiger ist als roter Phosphor. Dieser



Schluß wird auch durch die Erfahrung bestätigt. Bei Zimmertemperatur ist der gelbe Phosphor allerdings haltbar, wenn er nicht belichtet wird. Im Licht überzieht er sich mit rotem Phosphor; aber das geht sehr langsam. Durch Katalysatoren (Jod) kann man die Umwandlung beschleunigen. Mit steigender Temperatur steigt aber die Umwandlungsgeschwindigkeit. Demgemäß wandelt man technisch den gelben Phosphor durch Erhitzen auf  $250-300^{\circ}$  in roten um. Höhere Temperaturen ( $350^{\circ}$ ) sind technisch nicht anwendbar, weil dann die Umwandlung zu heftig wird. Daß man bei der Darstellung des Phosphors zuerst den weißen bekommt, ist ein Beleg für das Gesetz der Umwandlungsstufen. Auch das Glas ist wahrscheinlich (jedenfalls bei der Temperatur des Erweichens) ein instabiler Körper. Das zeigt die Erscheinung des Entglasens, die bei der Temperatur des Erweichens bisweilen eintritt und auf der Bildung kristallisierter Stoffe beruht.

Die Phasenregel hat sich in vielen Fällen als ein sehr nützlicher Führer zur Aufklärung dieser Verhältnisse erwiesen, z. B. bei der Zinnpest, einer Krankheit, welche bisweilen im strengen Winter die Zinngeräte (z. B. Orgelpfeifen) befällt. Sie besteht darin, daß das Zinn zu Pulver zerfällt; wenn der Zerfall an einer Stelle angefangen hat, so verbreitet er sich von dort aus weiter. Die chemische Untersuchung des Pulvers zeigte, daß es reines Zinn war. Es handelte sich also nicht um eine Einwirkung der Atmosphärien. Wohl aber zeigte das Pulver eine viel kleinere Dichte als das gewöhnliche Zinn (daher der Zerfall). Es handelte sich also um zwei Zinnformen. Entweder mußte also das gewöhnliche Zinn unter allen Umständen instabil sein, dann konnten Zinngeräte bei jeder Temperatur verderben; oder es mußte ein Umwandlungspunkt existieren. Dieser wurde in der Tat bei  $20^{\circ}$  gefunden. Über  $20^{\circ}$  ist das gewöhnliche Zinn stabil. Unter dieser Temperatur kann es aber in das pulverige graue Zinn übergehen. Bei Zimmertemperatur ist diese Gefahr noch sehr gering (geringe Umwandlungsgeschwindigkeit). Mit sinkender Temperatur wächst die Gefahr bis  $-48^{\circ}$ , wo die Umwandlungsgeschwindigkeit ein Maximum hat. Hat der Zerfall begonnen, so muß man das Pulver sorgfältig beseitigen, um dem Weiterstreiten Einhalt zu tun. Die Gegenwart einer Zinnsalzlösung erhöht die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr.

Die Bestimmung des Umwandlungspunktes wurde u. a. auch nach einer Methode vorgenommen, die den Begriff der Arbeitsfähigkeit einer chemischen Veränderung gut illustriert. Steckt man zwei verschiedene Metalle in eine Salzlösung, so bekommt man im allgemeinen ein galvanisches Element, welches einen elektrischen Strom liefern und daher auch Arbeit leisten kann. Das gleiche gilt auch, wenn man die beiden Formen des Zinns als Elektroden in eine Zinnsalzlösung taucht. Unterhalb des Umwandlungspunktes muß sich im Element das gewöhnliche in graues Zinn verwandeln. Das geschieht in der Weise, daß das gewöhnliche Zinn in Lösung geht, wodurch es zum negativen Pol des Elementes wird. Die gleiche Menge Zinn scheidet sich als graues Zinn auf der anderen Seite aus. Beim Gleichgewicht kann die Umwandlung keine Arbeit leisten; beim Umwandlungspunkt muß daher die elektromotorische Kraft des Elementes Null werden. Oberhalb des Umwandlungspunktes kann die Umwandlung des grauen Zinns in das gewöhnliche Arbeit leisten; dann wird das graue Zinn der negative Pol.

Es ist vielleicht von Interesse, an der Hand der Gesichtspunkte der Phasenlehre die Möglichkeit der Herstellung von Diamanten zu betrachten. Von den drei Kohlenstoffformen kann nur je eine stabil sein. Zwischen  $1000$  und  $3000^{\circ}$  ist die stabile Form der Graphit, weil die anderen sich in Graphit verwandeln. Bei tieferen Temperaturen weiß man nichts sicheres, weil die Umwandlungsge-

schwindigkeit zu klein ist; darum kommen sie auch für Umwandlungen nicht in Betracht. Demgemäß ist, wenn nicht etwa in diesem Falle Druckänderungen die Umwandlungstemperaturen stark verschieben, die Bildung von Diamant nur möglich auf Grund des Gesetzes von den Umwandlungsstufen. Man muß zuerst den festen Kohlenstoff als solchen zerstören, indem man ihn verdampft, schmilzt oder in Lösung bringt. Dann muß man die Bedingungen aufsuchen, unter denen die Wiederabscheidung des festen Kohlenstoffes nicht in der stabilen, sondern in der Diamantform erfolgt, und endlich muß man die gebildeten Diamanten sehr rasch auf niedrige Temperaturen abkühlen, bei denen die Umwandlungsgeschwindigkeit in Graphit praktisch Null ist.

Wir haben bisher immer nur einen Bestandteil angenommen, und es könnte scheinen, daß die so erhaltenen Ergebnisse nur theoretisches Interesse haben, weil man ja praktisch fast immer an der Luft arbeitet. In der Tat ändert das aber so gut wie nichts an den Erscheinungen, solange die Luft mit dem betrachteten Stoff nicht reagiert und sich in ihm nicht erheblich löst. Für die Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen können wir die Luft einfach als die äußere Begrenzung ansehen, welche den Druck ausübt. Für die Dampfdrucke kommt aber in Betracht, daß in verdünnten Gasen das Potential eines Bestandteiles fast nur von seinem Partialdruck abhängt. Es kommt also auf andere daneben vorhandene Gase praktisch nicht an, und alle früheren Erörterungen bleiben sehr annähernd richtig, wenn man statt des Druckes des Dampfes seinen Partialdruck in Luft setzt.

Der Fall zweier Bestandteile im allgemeinen ist naturgemäß viel verwickelter. Bei vier Phasen hat man keine Freiheit; Gleichgewicht ist also nur bei einem bestimmten Druck, einer bestimmten Temperatur und bestimmter Zusammensetzung der Phasen möglich (vierfacher oder Quadrupelpunkt). Zum Beispiel können Eis, Kochsalz (in Form des Hydrates  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Kochsalzlösung und Wasserdampf nur bei  $-22^{\circ}$  neben einander existieren; die Kochsalzlösung muß dann  $23.6\%$   $\text{NaCl}$  enthalten; der Wasserdampf muß einen bestimmten, aber wegen seiner Kleinheit noch nicht gemessenen Partialdruck haben. Fällt eine Phase (z. B. Eis) weg, so haben wir eine Freiheit. Es sind also Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen möglich; bei einer bestimmten Temperatur ist aber alles andere bestimmt. Mit anderen Worten: Es gibt für jede Temperatur eine gesättigte Kochsalzlösung; ihre Zusammensetzung und daher auch ihr Dampfdruck hängen von der Temperatur ab, haben aber für eine bestimmte Temperatur einen bestimmten Wert. Lasse ich noch das feste Kochsalz weg, so habe ich zwei Freiheiten, d. h. es gibt Kochsalzlösungen von verschiedener Temperatur und verschiedener Konzentration. Der Dampfdruck hängt sowohl von der Temperatur als von der Konzentration ab und hat erst dann einen bestimmten Wert, wenn Temperatur und Konzentration einen bestimmten Wert haben. Fällt endlich auch der Wasserdampf weg, so habe ich drei Freiheiten; d. h., ich kann Kochsalzlösungen von verschiedener Konzentration herstellen, sie auf verschiedene Temperaturen bringen und verschiedenen Drucken aussetzen. Natürlich werden alle diese Veränderungen dadurch begrenzt, daß bei bestimmten Werten dieser Größen eben neue Phasen auftreten können. Zur Darstellung aller Umwandlungen braucht man ein räumliches Modell, in dem die Gleichgewichte von vier Phasen durch Punkte, von drei Phasen durch Kurven, von zwei Phasen durch Flächen, die Existenzgebiete einzelner Phasen durch Räume dargestellt werden. Bei mehr Bestandteilen würde man zur Darstellung aller Beziehungen einen mehr als dreidimensionalen Raum brauchen; man hilft sich dadurch, daß man die Erscheinungen nur partienweise darstellt, so daß man nur zwei oder drei Veränderliche hat.



Aus diesem weiten Gebiete kann ich nur einzelne Beispiele herausgreifen.

Beim Kalkbrennen mit Außenfeuerung hat man zwei Bestandteile und drei Phasen, also eine Freiheit. Es sind also Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen möglich. Bei einer bestimmten Temperatur ist aber alles bestimmt, daher auch der Partialdruck des gebildeten  $\text{CO}_2$ . Steigt dieser Partialdruck über den zum Gleichgewicht nötigen Wert, so verbindet sich  $\text{CO}_2$  mit  $\text{CaO}$ ; sinkt er darunter, so zerfällt  $\text{CaCO}_3$ . Man kann also die Zersetzung des  $\text{CaCO}_3$  vollständig machen, wenn man dafür sorgt, daß der Partialdruck des  $\text{CO}_2$  immer unter dem Gleichgewichtsdruck bleibt; das macht man, indem man die Kohlensäure absaugt, sei es mit einer Pumpe oder durch Herstellung eines natürlichen Zuges. Bei Innenfeuerung (Einfüllung von Kohle in den Kalkofen) gilt für den Partialdruck genau dasselbe.

Wir wollen ferner zwei Bestandteile (z. B. Blei und Zinn) betrachten, die sich im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis mischen, fest aber nur gesondert auftreten. Ferner wollen wir über eine Freiheit verfügen, indem wir einen bestimmten Druck (z. B. den Atmosphärendruck) voraussetzen. Wir tragen ferner den Prozentgehalt der Flüssigkeit an Zinn als Abszissen auf und die Temperaturen als Ordinaten.

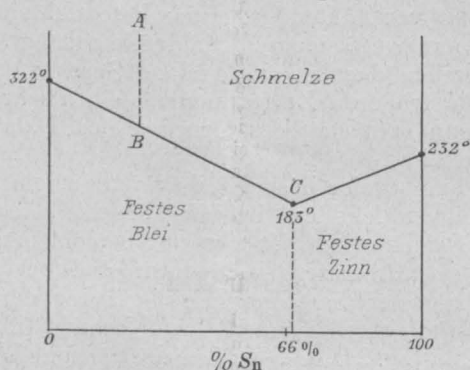


Abb. 4.

Dadurch ist alles dargestellt, was sich ändern kann. Die Abszissen 0 und 100 entsprechen reinen Metallen; die zugehörigen Ordinaten geben die Temperaturen an, bei der Flüssigkeit und fester Körper im Gleichgewichte stehen, also den Schmelz- und Erstarrungspunkt. Sind beide Metalle da, und bilden sie eine flüssige und eine feste Phase, so bleibt (da über den Druck schon verfügt ist) eine Freiheit; d. h. es sind Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen möglich, zu jeder Temperatur gehört aber eine bestimmte Zusammensetzung der Schmelze. Sind zwei feste Phasen da, so verschwindet diese Freiheit; es ist also Gleichgewicht nur bei einer bestimmten Temperatur und einer bestimmten Zusammensetzung der Schmelze möglich (eutektischer Punkt). Wir bekommen also zwei Kurven, die an einem Punkt zusammentreffen. Die Kurven stellen die durch Auflösung von Fremdkörpern in einer Flüssigkeit eintretenden Gefrierpunktniedrigungen dar. Unterhalb der Kurven ist die Flüssigkeit instabil. Diese Darstellung gibt unmittelbar alle Erscheinungen beim Erstarren der Legierung, wenn nur Gleichgewichtszustände auftreten. Kühlt man die Schmelze, deren Zusammensetzung und Temperatur durch *A* gegeben ist, ab, so durchläuft man zunächst die durch *AB* dargestellten Zustände. In *B* kann neben der Schmelze festes Blei existieren, unterhalb *B* kann die Schmelze nicht existieren. Entzieht man also bei *B* Wärme, so tritt nicht Sinken der Temperatur, sondern Ausscheidung von festem Blei ein. Hiedurch wird aber die Schmelze bleiärmer, entspricht also jetzt einem weiter rechts gelegenen Punkt, bei dem die Gleichgewichtstemperatur tiefer liegt. Nun bewirkt Wärmeentziehung wieder eine Abkühlung, bis wieder Bleiausscheidung eintritt, u. s. f.

Kurz, die aufeinanderfolgenden Zustände werden durch die Kurve *BC* dargestellt. Die Temperatur sinkt kontinuierlich, es scheidet sich fortwährend Blei aus (dabei können sich auch größere Kristalle bilden), und die Schmelze wird immer bleiärmer.\*) So gelangt man bis *C*. Dieser Punkt entspricht der tiefsten Temperatur, bei der überhaupt Flüssigkeit existieren kann. Daneben können beide festen Metalle da sein. Setzt man also die Entziehung von Wärme fort, so kann die Temperatur nicht sinken, sondern es scheiden sich festes Blei und Zinn in dem dem Punkte *C* entsprechenden Verhältnisse aus, bis alles erstarrt ist. Bei dieser gleichzeitigen Abscheidung der Metalle entsteht ein sehr feinkörniges Gemisch, die sogenannte eutektische Mischung. Dieser Verlauf der Erstarrung drückt sich auch in der mikroskopischen Struktur der Legierungen aus.

Eine Schmelze mit mehr als 66% Zinn würde zuerst Zinn und dann die eutektische Mischung ausscheiden. Beim Schmelzen treten dieselben Vorgänge in umgekehrter Reihe auf. Hierauf beruht die Reinigung des bleihaltigen Kupfers durch teilweises Schmelzen, da die eutektische Schmelze wegen des hohen Schmelzpunktes des Kupfers wenig Kupfer enthält.

Treten auch Verbindungen zwischen den Bestandteilen auf, so werden die Erscheinungen mannigfaltiger, wie dies Abb. 5 für Gold und Aluminium zeigt. Man hat hier eine Reihe von eutektischen Punkten, bei denen zwei feste Körper mit der Schmelze koexistieren.

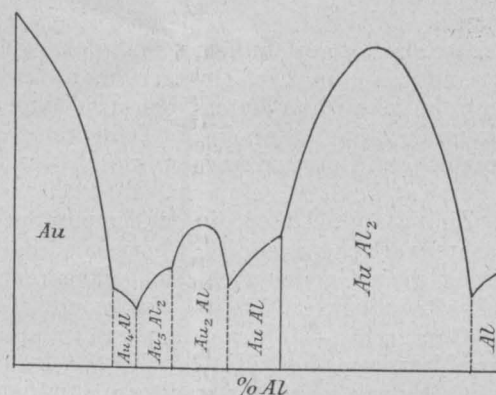


Abb. 5.

Genau dasselbe wie für flüssige Legierungen gilt aber auch für beliebige Lösungen. Man sieht ja sofort, daß man eine flüssige Blei-Zinn-Legierung als eine Lösung von Blei in flüssigem Zinn oder auch als eine Lösung von Zinn in flüssigem Blei auffassen kann. Ist die Lösung dann bei einer bestimmten Temperatur mit festem Blei im Gleichgewicht, so kann man sie eine an Blei gesättigte Lösung nennen, geradeso wie man von einer gesättigten Salzlösung spricht. Man sieht auch, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper existiert. Eine konzentrierte Salzlösung scheidet beim Abkühlen Salz aus, eine verdünnte aber Eis (siehe Meerwasser); man kann geradeso gut flüssiges (geschmolzenes) Salz wie Wasser als Lösungsmittel betrachten.

Jeder Erstarrungspunkt und jede Löslichkeit ist ein Gleichgewicht zwischen einer festen und flüssigen Phase; daraus folgt auch, daß die Löslichkeit nicht nur vom Lösungsmittel, sondern auch davon abhängt, in welcher Form der feste Körper vorliegt. Verschiedene polymorphe Formen, verschiedene Hydrate desselben Salzes haben verschiedene Löslichkeit. Ein Knick in der Löslichkeitslinie bedeutet nicht etwa, wie man früher vielfach gemeint hat, eine Änderung in der Natur der Lösung, sondern eine Änderung der neben der Lösung befindlichen festen Phase (vergl.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

\*) Das gleiche geschieht in der Pb-Ag-Legierung beim Pattinsonieren, wo man das ausgeschiedene Blei rechtzeitig von der Ag-reicheren Schmelze trennt.



Noch verwickelter werden die Erscheinungen, wenn auch feste Lösungen auftreten, wie das z. B. bei kohlenstoffhaltigem Eisen der Fall ist. Das reine Eisen bildet zwei polymorphe Formen:  $\alpha$ -Eisen, welches unterhalb  $850^{\circ}$  stabil ist (Klavierdraht) und keinen Kohlenstoff auflösen kann, und  $\beta$ -Eisen, welches über  $850^{\circ}$  stabil ist und Kohlenstoff auflösen kann; die festen Lösungen von Kohlenstoff in  $\beta$ -Eisen heißen Martensit und sind sehr hart. Martensit verwandelt sich beim Abkühlen in  $\alpha$ -Eisen und Zementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) mit der Härte 6 (za.  $70^{\circ}\text{C}$ ). Geradeso wie der Erstarrungspunkt des flüssigen Eisens durch steigenden C-Gehalt herabgedrückt wird, wird auch der Umwandlungspunkt des  $\beta$ -Eisens herabgedrückt, wenn es durch Kohlenstoffaufnahme in Martensit übergeht.

Gehen wir nun von flüssigem Eisen aus, so wird beim Abkühlen zuerst Graphit ausgeschieden, wenn der C-Gehalt über  $4.0\%$  beträgt. Kohlenstoffärmeres Eisen gibt aber nicht Abscheidung von reinem Eisen, sondern von Martensit, das kohlenstoffärmer ist (höchstens  $2\%$  C) als die Schmelze. Hiedurch wird die Schmelze kohlenstoffreicher. Enthält das flüssige Eisen mehr als  $2\%$  C, so muß endlich der Punkt erreicht werden, wo sich Graphit und Martensit nebeneinander ausscheiden (bei  $1130^{\circ}$ ).

Bleiben wir nun beim Martensit, so verhält er sich wie eine Lösung, aus der sich  $\alpha$ -Eisen und Zementit abscheiden können. Ist er kohlenstoffarm (unter  $0.8\%$ ), so scheidet er beim Abkühlen  $\alpha$ -Eisen aus, ist er kohlenstoffreich, Zementit. Schließlich kommt man zum eutektischen Punkt, wo sich ein inniges Gemenge von  $\alpha$ -Eisen und Zementit bildet. Dieses führt den Namen Perlit. Eisen von weniger als  $0.8\%$  C geht also bei langsamem Abkühlen in ein Gemenge von  $\alpha$ -Eisen und Perlit über. Kühlt man aber rasch ab, so hat das Martensit keine Möglichkeit, sich umzuwandeln; man bekommt ein hartes Produkt. Durch Anlassen erhöht man die Umwandlungsgeschwindigkeit und bewirkt so die Bildung von  $\alpha$ -Eisen und Perlit.

Eisen mit  $2-4.3\%$  C gibt zunächst Graphit und Martensit, dann ein Gemenge von Zementit und Perlit. Auch hier kann man durch rasches Abkühlen beim sehr harten Martensit stehen bleiben.

C-reicheres Eisen scheidet zunächst Graphit und Martensit ab, die bei tieferer Temperatur in Martensit + Zementit (fein verteilt), bei noch tieferer in Zementit + Perlit übergehen (graues Gußeisen). Bei rascher Erstarrung kann man es aber dahin bringen, daß sich direkt Zementit in größeren Krystallen ausscheidet (weißes Gußeisen).

Die Eigenschaften der Eisenproben werden überdies noch dadurch beeinflusst, daß Oberfläche und Inneres tatsächlich nicht gleichmäßige Abkühlung erfahren. So kann z. B. die Abscheidung der zuerst auftretenden Körper vorwiegend an der rascher abkühlenden Oberfläche erfolgen.

Änderungen der Eigenschaften mit der Zeit sind theoretisch immer denkbar, wenn das Produkt instabile Stoffe enthält (z. B. Martensit). Inwieweit sie wirklich eintreten, hängt von der glücklicherweise meist sehr geringen Umwandlungsgeschwindigkeit ab.

Die Darstellung der möglichen Umwandlungen nach der Phasenlehre gestattet, wie Sie sehen, einen tieferen Einblick in die Ursachen der je nach der Herstellungsweise verschiedenen Eigenschaften der erhaltenen Produkte. Sie gestattet aber auch, neue Methoden zu finden. So handelt es sich z. B. bei der Verarbeitung des Karnallits ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) darum, daraus möglichst billig KCl zu gewinnen. Die übliche Methode ist die Behandlung mit wenig Wasser. Die Untersuchung der Existenzbedingungen des Karnallits hat noch andere mögliche Methoden erkennen lassen. So zerfällt Karnallit bei  $168^{\circ}$ , so daß  $\frac{3}{4}$  des KCl sich in fester Form ausscheiden, während  $\frac{1}{4}$  zusammen mit dem  $\text{MgCl}_2$  und dem  $\text{H}_2\text{O}$  eine flüssige Phase bilden. Wenn auch dieses Verfahren gegenüber dem bisherigen sich nicht als vorteilhaft erwiesen hat, so beweist das nichts gegen die Nützlichkeit einer Auffassung, die alle möglichen Wege systematisch aufzusuchen gestattet.

Besonderen Reiz, aber auch besondere Schwierigkeiten, hat die Anwendung der Phasenlehre auf geologische Probleme. Hier hat man mit großen Druckänderungen zu rechnen, und es darf daher der Einfluß des Druckes nicht vernachlässigt werden. So kann sich z. B. die lösende Wirkung des Wassers am Grunde eines tiefen Meeres von der an der Oberfläche beträchtlich unterscheiden. Meist hat man ferner mit ziemlich vielen Bestandteilen zu tun. Aber im wesentlichen bleiben die Verhältnisse doch dieselben. Man kann aus zweckmäßig angestellten Laboratoriumsversuchen z. B. Aufschlüsse darüber gewinnen, in welcher Reihenfolge sich die Mineralien aus einem Schmelzfluß abscheiden, und kann so ein genaueres Bild von der Geschichte unserer Erde gewinnen, wenn man überhaupt an die Ewigkeit der Naturgesetze glaubt. Auf die Möglichkeit, daß Zustände erhalten bleiben, die nicht einem Gleichgewichte entsprechen, muß allerdings entsprechend Rücksicht genommen werden. Aber man kann z. B. ziemlich unbedenklich schließen, daß die Schichten des Staßfurter Salzlagers, die Loewit  $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthalten, oberhalb  $43^{\circ}$  trocken geworden sein müssen. Denn unterhalb dieser Temperatur geht der Loewit mit Wasser in Astrakanit  $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  über.

Im ganzen ist die Phasenregel wohl mit einer vorzüglichen Registratur zu vergleichen, die alles leicht einzureihen und miteinander in Beziehung stehendes leicht aufzufinden gestattet. Ein Gang durch eine Registratur ist aber im allgemeinen nicht besonders kurzweilig. So muß ich schon zufrieden sein, wenn es mir wenigstens gelungen sein sollte, Sie davon zu überzeugen, daß es sich da um eine wirklich nützliche Art handelt, die Tatsachen zu betrachten.



## Über die Konstitution und die Synthese chemischer Verbindungen.

Vortrag, gehalten am 15. Jänner 1906 von Professor **Zd. H. Skraup**. \*)

Mir ist die Aufgabe zugefallen, Ihnen die Prinzipien der chemischen Konstitutionslehre und der chemischen Synthese vorzuführen. Wenn ich an die Überfülle von Konstitutionsmöglichkeiten, wie sie heute sichergestellt ist, und an die Tausende von Methoden der Konstitutionsbestimmung denke, welche der chemischen Synthese zur Verfügung stehen, andererseits die Zeit in Betracht ziehe, welche mir zur Verfügung steht, so gehe ich mit der Überzeugung an mein Thema, daß ich die Aufgabe zu lösen nicht imstande bin.

Ich fühle mich in der Lage eines Konzertzeichners, der in wenigen Sekunden eine Landschaft skizzieren soll, als der Künstler sonst Tage und Wochen braucht, und habe ich auch mit allem Nachteil eines solchen Konzertkünstlers zu rechnen. Auch ich fürchte, daß die groben, wenig zusammenhängenden Striche, zu denen ich genötigt bin, ein unvollkommenes Bild liefern werden, und daß diejenigen von Ihnen, die von unserem Gegenstande in weiterer Entfernung sind, es nicht deutlich erkennen, dafür jene, die der Sache nahe stehen, nur die Lücken sehen werden.

Wenn ich nun zur Sache selbst übergehe, so sei vor allem bemerkt, daß in einem Zyklus der modernen Chemie Konstitution und chemische Synthese etwas aus dem Rahmen fällt.

Die Zeit, in der diese Lehren modern genannt wurden, ist vorbei. Die wichtigsten theoretischen Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie sind in den letzten Jahren weniger in Konstitutionsfragen als auf chemisch-physikalischem Gebiete gemacht worden, und mancher Vertreter der physikalischen Chemie blickt auf die ältere Richtung mit einer gewissen wohlwollenden Überlegenheit herab. In manchen Kreisen hat auch der Umstand, daß die Entwicklung der Farbenindustrie und verwandter Zweige den wissenschaftlichen Methoden in die Laboratorien der chemischen Fabriken Eingang verschafft hat, und daß auch außerhalb der Industriellenkreise mit solchen Methoden Vermögen erworben worden sind, wie mir vorkommt, einen Schatten auf die Konstitutionsfragen geworfen. Und darum ist es nicht ganz überflüssig, sich vorerst klar zu werden, was das Vordringen der physikalisch-chemischen Richtung in neuerer Zeit zu bedeuten hat, und in welcher Beziehung die ältere und die neue Richtung stehen.

Ganz allgemein genommen, können Veränderungen im wissenschaftlichen Betriebe einmal lediglich bedeuten, daß bis dahin vernachlässigte Zweige eine sorgfältigere Pflege gewinnen und deshalb in den bis dahin bevorzugten eine Verlangsamung eintritt. Oder es kann auch durch Ge-

winnung neuer theoretischer Gesichtspunkte eine Umprägung älterer Theorien eintreten und das Alte im Neuen ganz aufgehen.

Ob letzteres gilt, ob die moderne physikalisch-chemische Richtung die ältere strukturchemische ganz aufzunehmen imstande ist, hierüber wird sicherlich die vorurteilsloseste Entscheidung auf physikalisch-chemischem Boden selber zu finden sein.

Erinnern Sie sich an die wesentlichsten Ergebnisse der vorhergegangenen Vorlesungen.

Sie haben bei Besprechung der Gleichgewichtsgesetze, Reaktionsgeschwindigkeiten etc. eine nicht sehr große Zahl von mathematischen Formeln kennen gelernt, welche nicht bloß für einen speziellen Fall, sondern für ungezählte andere gültig sind. Und die Zusammenfassung so vieler und so weit auseinanderliegender Einzelheiten in wenige Formeln ist ein ganz außerordentlich großer Gewinn.

Wenn man aber diese Formeln betrachtet, dann sieht man, daß in diesen Koeffizienten vorkommen, oder daß diese zu Konstanten führen, die formal gleich, im numerischen Werte aber doch verschieden sind. Und so ist der Geschwindigkeits-Koeffizient der Inversion des Rohrzuckers ein anderer als der des Milchzuckers.

Die Gleichgewichtsercheinungen verändern sich, wenn bei der Esterbildung der Äthylalkohol durch einen homologen ersetzt wird, sie sind bei primären Alkoholen anders als bei sekundären und tertiären u. s. f.

Die Koeffizienten ändern sich mit den reagierenden Stoffen; sie sind von der stofflichen Natur der reagierenden Stoffe abhängig, und der mathematische Ausdruck kann nicht darüber wegtauschen, daß eine völlige Erkenntnis des Vorganges doch dann erst erreicht ist, wenn eine Erklärung für die stoffliche Verschiedenheit gefunden worden ist.

Und nehmen wir den kaum wahrscheinlichen Fall an, die physikalische Chemie hätte sich ganz selbständig auf ihre heutige Stufe entwickeln können, während die Strukturtheorie und alle die Theorien, die dieser vorhergegangen sind, rückständig geblieben wären, so würden die Formulierungen der physikalischen Chemie die Notwendigkeit ergeben, die stoffliche Verschiedenheit zu ergründen und das auszubilden, was wir die Konstitutionslehre nennen.

Wenn diese deshalb kritisch behandelt wird, so kann nicht ihre Notwendigkeit angezweifelt werden, es kann sich nur darum handeln, ob die von ihr eingenommenen Grundlagen die richtigen sind, und wie weit sie sich ihrem Endziele schon genähert hat.

Chemische Konstitution und chemische Synthese sind Kapitel, welche ineinandergreifen. Konstitutionsfragen werden niemals als erledigt angesehen, ehe nicht eine Synthese die Schlüsse, die auf anderen Wegen gemacht worden sind, bestätigt.

\*) Die Drucklegung von Vorträgen, die für ein ganz bestimmtes Publikum berechnet waren, wird vielen überflüssig erscheinen. Ich füge noch zu, daß bei diesem Vortrag Modelle und verschiedenfarbige bewegliche Formelbilder benützt wurden, die eine eindringlichere Darstellung ermöglichen, als es an dieser Stelle der Fall ist.

Die chemische Konstitution einer chemischen Verbindung wird durch eine Formel ausgedrückt, die dem Kundigen nicht nur über die chemische Zusammensetzung, sondern auch über eine Reihe von physikalischen und chemischen Eigenschaften Aufschluß bringt. Die Formel zeigt an, welche Dampfdichte der Stoff hat, wie weit er Dampfdruck und Gefrierpunkte erniedrigt, ob er sauer, alkalisch oder neutral reagiert, wie er sich beim Eingriff oxydierender, reduzierender und anderer Mittel verhält, in welche neue Stoffe er übergehen kann. Wir werden aus der Formel sehr oft über die Farbe des Stoffes, über seinen Geruch, seinen Geschmack aufgeklärt, wir werden physiologische Wirkungen erblicken können, wir erfahren oft, ob der Stoff optisch aktiv ist u. dgl. Die Formel ist also gewissermaßen eine Legitimation oder eine Art Programm. Sie ist ein Programm im ausgesprochensten Sinne, wenn es sich darum handelt, den Stoff synthetisch darzustellen.

Die Synthese im modernen Sinne des Wortes wäre ohne unsere Vorstellungen über die Konstruktion chemischer Verbindungen in den allerhäufigsten Fällen überhaupt nicht möglich, die Synthese bringt andererseits Beweise, ob unsere Ansichten über die chemische Konstitution, das Programm, von dem wir ausgegangen sind, richtig sind oder nicht.

Die Konstitutionsformel ist der Planskizze vergleichbar, die ein Maschinen-Ingenieur von einer bestehenden Maschine entwirft und berechnet, die Synthese ist der Konstruktion und Montage der Maschine vergleichbar, wie sie auf Grund der Planskizze durchgeführt wird.

Die vielen Vorteile der Konstitutionsformeln bringen auch eine Unbequemlichkeit mit sich.

Das Programm der Konstitution ist natürlich umso reichhaltiger, je mannigfaltiger die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Stoffes sind, je komplizierter der einzelne Fall ist. Und es ist keine Aussicht vorhanden, daß durch eine grundlegende Änderung der chemischen Theorien jemals eine wesentliche Vereinfachung der chemischen Formeln erfolgen wird.

Die Lehre von der Konstitution stützt sich in erster Linie auf die Tatsache, daß es ungefähr 80 chemische Stoffe gibt, die als unzerlegbar gelten. Das sind die chemischen Elemente, und das letzte Ziel ist, die Eigenschaften der Stoffe auf die Eigenschaften der Elemente zurückzuführen. In der allerjüngsten Zeit hat Ramsay aus dem rätselhaften Radium Helium abgeschieden, und wenn beide Stoffe Elemente sind, wie mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, haben wir es mit der Verwandlung von einem Element in das andere zu tun.

Das erstemal also mit einer experimentellen Stütze der ungefähr 80 Jahre alten Hypothese, daß die verschiedenen Elemente Modifikationen eines Grundstoffes im allgemeinsten Sinne des Wortes und infolgedessen verwandelbar wären.

Das Radium und das Helium sind Stoffe, die infolge ihrer Seltenheit in das Geltungsgebiet der Lehre von der Konstitution chemischer Verbindungen nicht gekommen sind und wahrscheinlich auch nicht so bald kommen werden.

Es drängt sich aber die Frage auf, ob ähnliche Umwandlungen auch bei bekannteren Elementen voraussichtlich sind, und wenn das der Fall wäre, welchen Einfluß dies auf die Konstitutionsfrage haben müßte.

Nun, daß wir so bald etwa Kohlenstoff in Wasserstoff oder Stickstoff in Eisen verwandeln oder sie als aus anderen unbekannten Elementen zusammengesetzt erkennen werden, ist wenig Aussicht vorhanden. Aber angenommen, es wird dies möglich, und es erweisen sich die genannten oder andere Elemente als verwandelbar, so wird dadurch doch noch in keiner Weise die Tatsache berührt, daß jedes Element unter bestimmten Bedingungen, und das sind diejenigen, die wir bis heute kennen gelernt und beobachtet haben, sich so verhält, als wenn es nicht verwandelbar wäre. Und für

diese, die häufigsten Verhältnisse wird die neue Erkenntnis von der Verwandelbarkeit nur einen nebensächlichen, vielleicht keinen Einfluß haben.

Und wie es sich gestalten würde, wenn eines oder das andere Element sich als zusammengesetzt erweisen sollte, dafür haben wir ein klassisches Beispiel bei den Cyanverbindungen. Das Cyan ist ein zusammengesetztes Radikal, welches bei sehr vielen chemischen Reaktionen die Rolle eines Elementes spielt. Diese Ähnlichkeit ist so groß, daß man in früherer Zeit in voller Kenntnis der Verhältnisse für das Cyan ein besonderes Zeichen eingeführt hat. Und tatsächlich lassen sich viele Reaktionen ganz übersichtlich ausdrücken, wenn man in den Betrachtungen nicht das Cyan als ein zusammengesetztes Radikal betrachtet, sondern als ein Element ansieht.

Unsere Ansichten über die Konstitution würden vertieft und erweitert, aber nur in wenig Richtungen aufgegeben werden.

Bei unseren heutigen Vorstellungen über die Konstitution stützen wir uns weiter auf die Annahme von Atomen, das sind kleinste Teilchen der Elemente, die sich durch verschiedenes Gewicht unterscheiden.

Die chemische Atomtheorie ist zu wiederholtenmalen angezweifelt worden, schon Schelling hat dies getan, und in neuester Zeit haben die Energetiker, Ostwald an der Spitze, ihre Entbehrlichkeit zu wiederholtenmalen betont. Weiter sind bei den radioaktiven Stoffen Erscheinungen bekannt geworden, die als Beweise gegen die Atomtheorie gedeutet werden. Neuerlich hat Ostwald gezeigt, daß das Gesetz der konstanten Proportionen ohne die Annahme diskreter Atome aus den Konsequenzen der Phasenlehre erklärt werden könne.

Wenn man dies auch zugibt, so ist es doch mehr als zweifelhaft, ob andere Tatsachen, deren Erklärung im Gewand der atomistischen Hypothese leicht anschaulich, ohne diese ebenso leicht zu erklären sind. Und wenn das einmal alles so weit gekommen sein sollte, dann werden sicherlich viele Begriffe der Atomtheorie diese überdauern, gerade so, wie so viele kalorische Begriffe sich in die moderne Wärmetheorie hinübergeschlichen haben.

Wenn wir nun endlich daran gehen, die Grundsätze der Konstitutionslehre zusammenzufassen, dann verdient erwähnt zu werden, daß streng genommen eine Zufälligkeit die Ursache ist, daß eine Konstitutionslehre in der jetzigen Form überhaupt besteht. Denn nehmen wir an, daß z. B. der Wasserstoff mit Kohlenstoff nur eine einzige Verbindung geben würde, ebenso Kohlenstoff mit Sauerstoff und ebenso die anderen Elemente untereinander ebenfalls sich nur zu zweien und nur zu einer einzigen Verbindung sich vereinigen, so hätten wir einige tausend chemische Verbindungen, die chemisch durch ihre bloße qualitative Zusammensetzung vollkommen genügend erklärt wären, und für die wir weitere Theorien überhaupt nicht brauchten. Wir brauchten dann auch die Wage nicht.

Dieser bequeme Zustand existiert nicht, im Gegenteil, die chemischen Elemente verbinden sich mit einander in einer Fülle von Kombinationen, deren Grenzen, anstatt bei weiterer Entwicklung der Wissenschaft deutlicher zu werden, sich immer weiter entfernen. Zu dieser außerordentlichen Mannigfaltigkeit, welche für die Chemie charakteristisch ist, weil wir sie nicht bloß im allgemeinen annehmen, sondern ihr auch zahlenmäßig nachgehen können, und welche ihrer Entwicklung in Vergangenheit und Zukunft bestimmte Richtung gibt, Regeln beizubringen, ist Aufgabe der Konstitutionslehre. Wenn dies trotz der erwähnten außerordentlichen Mannigfaltigkeit und Verschiedenheit möglich geworden, ist das dem Umstand zu verdanken, daß, wenn auch jede der verschiedenen chemischen Verbindungen ganz besondere chemische und physikalische Merk-

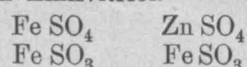


male hat, durch welche sie sich von allen anderen unterscheidet, doch auch Familienähnlichkeiten auftreten.

Die erste theoretische Grundlage ist deshalb, wie auch in anderen Wirkungsgebieten, der Analogiebegriff.

Solche Analogien reichen weit zurück; die Spekulationen der Alchimisten beruhten auf solchen, ebenso die phlogistische Theorie, und in der ersten chemischen Theorie finden wir auch schon die Anfänge der Konstitutionslehre.

Nehmen wir z. B. die Salze der Schwefelsäure  $H_2SO_4$ , welche seit den ältesten Zeiten bekannt sind, z. B. den Eisenvitriol und den Zinkvitriol.



Alle diese Salze geben mit Baryt- und Kalksalzen Fällungen, viele haben ähnlichen Geschmack und ähnliche Kristallform. Wir können diese Salze durch direkte Einwirkung der Metalle auf die Schwefelsäure, wir können alle diese Salze aus den anderen Salzen darstellen. Dabei wird Wasserstoff durch Metall oder ein Metall durch ein anderes ersetzt, der Rest  $SO_4$  bleibt aber.

Aus diesem übereinstimmenden Verhalten kann man nun den Schluß ziehen, daß der Schwefel mit dem Sauerstoffe in einer näheren Beziehung steht als diese zwei Stoffe zu dem Metall und dem Wasserstoff, und wir sind berechtigt, in den Sulfaten eine aus Schwefel und Sauerstoff bestehende Gruppe anzunehmen. Und diese Konstitutionsfrage ist gelöst, ohne daß wir irgendwelche Annahmen über Atome und Atomgewichte machen müssen. Sie kommt in ein präziseres Gewand, wenn wir Annahmen über Atome und Atomgewichte machen. Sie wäre natürlich nicht berechtigt, wenn nur ein einziges Sulfat existieren würde.

Bei anderen Salzen, denen der schwefeligen Säure, findet man übereinstimmend mit dem Metall einen Rest  $SO_3$  verbunden, und für diesen gelten dieselben Schlüsse wie für den Rest  $SO_4$  in den Sulfaten.

Wir können die Schwefelsäure in schwefelige Säure relativ leicht verwandeln und umgekehrt die Sulfate in Sulfite; wir können also eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den Resten  $SO_3$  und  $SO_4$  annehmen.

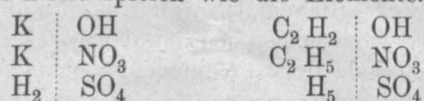
Wie in dem einen sehr einfachen Fall die Ähnlichkeit der Zusammensetzung, die Ähnlichkeit der Darstellung und die Ähnlichkeit chemischen Verhaltens zu einer Ähnlichkeit der Formel führt, ist das auch in den kompliziertesten Fällen so.

Wenn wir zum Beispiel finden, daß Benzol, Toluol und andere Kohlenwasserstoffe, mit starker Salpetersäure behandelt, in ihrer Zusammensetzung in gleicher Weise verändert werden und diese entstandenen Nitroverbindungen bei chemischer Veränderung sich alle in gleicher und bestimmter Weise verhalten, können wir durch Anwendung derselben Grundsätze wie bei den Vitriolen in den Nitroverbindungen die Gruppe  $NO_2$ , die Nitrogruppe annehmen. In anderen Verbindungen finden wir wieder die Gruppe  $NO$ . Wir nennen diese Nitroverbindungen.



Ähnlich, wie wir Sulfate in Sulfite und umgekehrt verwandeln können, kann man auch diese Nitroverbindungen in Nitroverbindungen und verkehrt umwandeln.

Durch ganz analoge Betrachtungen von Zusammensetzungen der Verbindungen und ihrer Verwandlungen in andere findet man in den Alkoholen dieselbe Gruppe  $OH$ , die wir in den anorganischen Basen annehmen, finden wir weiter, daß in den organischen Verbindungen Atomgruppen eine ähnliche Rolle spielen wie die Elemente.



Durch ganz dieselben Betrachtungen gelangt man schließlich dahin, in komplizierten Verbindungen, wie den Diazoverbindungen, eine Atomgruppe  $N_2$  anzunehmen.

Durch ähnliche Überlegung wie jene, die zu der Reihe der Sulfate verschiedener Metalle und zu der Gruppierung von Sulfat und Sulfite eines und desselben Metalles führten, kam man zu den hererologen und heterologen Reihen der organischen Chemie, man gelangte endlich zu der Annahme von Typen, d. i. einfacher Verbindungen, auf welche man komplizierte zurückführt.

Eine ganz wesentliche Zuschärfung bekamen solche Betrachtungen durch die Beobachtung, daß es chemische Verbindungen gibt, die bei gleicher Zusammensetzung und Molekulargewicht doch verschieden sind.

Es ist bekannt, daß die enge Lebensfreundschaft, die Liebig und Wöhler verbunden hat, aus einem Streit herauswuchs, den sie darüber führten, ob die Knallsäure und die Cyansäure dieselbe Zusammensetzung haben können, und in welchem, wie auch sonst öfter, der bedächtigere Wöhler Recht behalten hatte.

Bei der Erklärung solcher isomerer Verbindungen spielen Analogieschlüsse keine oder doch nur eine untergeordnete Rolle. Wie die Methodik hier sich gestalten muß, wird am besten ein spezieller Fall erkennen lassen, und Sie werden es nicht übelnehmen, wenn dieser ein Schulbeispiel ist.

Wir kennen u. a. zwei in ihren physikalischen Eigenschaften grundverschiedene Stoffe, die 2 Kohlenstoff-, 6 Wasserstoffatome und 1 Sauerstoffatom enthalten. Dieses lehrt die Analyse, und Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß Polymerie nicht vorliegt. Der eine dieser Stoffe ist der Weingeist, der andere der Dimethyläther. Da dieselbe Zahl und Art von Atomen zwei verschiedene chemische Stoffe liefert, kann die Verschiedenheit nicht anders als durch die Annahme erklärt werden, daß die elementaren Atome in jedem einzelnen Falle eine besondere Anordnung haben.

Diese Anordnung läßt sich nun auf Grund des verschiedenen chemischen Verhaltens auch feststellen.

Wir finden nun folgendes:

Dimethyläther wird durch metallisches Natrium gar nicht geändert. Weingeist aber gibt Wasserstoff ab und nimmt dafür Natrium auf und verwandelt sich in schöne weiße Kristalle. Die chemische Analyse zeigt die Formel  $C_2H_5ONa$ . Sie zeigt also, daß ein Wasserstoffatom, und nur eines, durch Natrium ersetzt worden ist.

Wir sind deshalb berechtigt anzunehmen, daß im Weingeist von den 6 Wasserstoffatomen eines von besonderer Art ist, und daher drücken wir dies so aus, daß wir die Formel  $C_2H_5OH$  schreiben. Im Dimethyläther ist dem Natrium gegenüber kein Wasserstoffatom von besonderer Art, alle sechs sind gleich.

Wir erwärmen weiter beide Stoffe, Weingeist und Dimethyläther, mit Jodwasserstoff. Wir erhalten schwere Öle, die angenehm riechen, die sich aber durch verschiedene Siedepunkte und auch durch die Zusammensetzung unterscheiden. Das Öl aus Weingeist hat die Formel  $C_2H_5J$ , das aus Dimethyläther  $CH_3J$ . Die Mengen beider Stoffe sind tatsächlich so groß, daß der ganze Kohlenstoffgehalt in die jodhaltigen Verbindungen übergegangen ist. Wir sehen nun den bemerkenswerten Unterschied, daß beim Weingeist die Kohlenstoffatome beisammen geblieben sind, beim Dimethyläther aber nicht, daß bei diesem eine Spaltung eingetreten ist, bei welcher der Dimethyläther, der 2 C enthält, in 2 Moleküle einer einfachen Verbindung mit je 1 C übergegangen ist.

Wenn wir jetzt diese jodhaltigen Stoffe mit Na behandeln, so finden wir, daß beide keinen Wasserstoff gegen Na mehr austauschen.

Und wenn wir uns die Veränderung beim Weingeist zurechtlegen, so zeigt sich, daß 1 H und 1 O ausgetreten



und durch J ersetzt worden ist und gerade das durch Na ersetzbare H-Atom weggegangen ist.

Wir sind also berechtigt, im Weingeist eine Atomgruppe OH anzunehmen, welche durch J ersetzt werden kann, und in welcher der H durch Metalle, wie Natrium, ersetzt werden kann. Der Weingeist ist also als Verbindung zu betrachten, in welchen ein Rest Aethyl  $C_2H_5$  mit Sauerstoff verbunden und dieser wieder mit H verbunden ist.

Im Dimethyläther steht die Sache anders. Bei der Einwirkung von JH ist auch Sauerstoff verdrängt worden, es ist aber dabei ein Zerfall der Verbindung eingetreten. Aus dem Dimethyläther, der 2 C enthält, haben wir 2 Mol. einer Verbindung erhalten, die nur 1 C enthält. An die Stelle des 1 O aber sind 2 J getreten, und wir können uns vorstellen, der Sauerstoff hat die beiden Reste  $CH_3$  früher vereinigt, er ist durch 2 J Atome ersetzt worden, und das bewirkte den Zerfall. Dieses wird dadurch noch sicherer, als wir auf Umwegen in 2 Mol.  $CH_3 J$  die beiden J durch O ersetzen und so wieder zum Dimethyläther gelangen können.

Die Isomerie der zwei Stoffe, Weingeist und Dimethyläther, können wir jetzt erklären. Der Weingeist ist ein Stoff, in welchem der Sauerstoff einmal mit H, das anderemal mit  $C_2H_5$  verbunden ist, der Dimethyläther O, welcher zwei Reste  $CH_3$  vereinigt.

Diese Verbindung  $CH_3 J$ , das Jodmethyl, können wir nun verschiedenartigen Prozessen unterziehen, wir werden sie zum Beispiel in Chlormethyl  $CH_3 Cl$ , in Brommethyl  $CH_3 Br$  überführen und finden nun bei diesen Verbindungen das Gemeinsame, daß das Kohlenstoffatom stets vier Atome bindet.

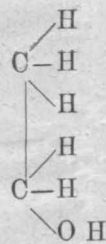
Wir können aus dem Jodmethyl  $CO_2$ , Kohlendioxyd,  $CS_2$ , Schwefelkohlenstoff, wir können Blausäure  $CNH$  darstellen und finden nun für den Kohlenstoff, daß er von manchen Elementen vier Atome, von anderen, wie O und S, nur zwei zu binden vermag. Und aus diesen Verhältnissen läßt sich ein verschiedenes Maß der Verbindungsfähigkeit oder Wertigkeit für die Elemente ableiten. Wir werden den Kohlenstoff als vierwertig, den N als dreiwertig, H, Cl, Br und J als einwertig, O und S als zweiwertig bezeichnen können.

IV	IV
$CH_3 J$	$CO_2$
$CH_3 B_2$	$CS_2$
$CH_3 Cl$	$CNH$
$CH_3 H$	
$CH_3 OH$	

Man kann nun mit dem Methyljod aber noch andere Umsetzungen vornehmen. Wir können in demselben das J durch CN ersetzen und können durch eine Reihe von Umsetzungen, die wir in ähnlicher Weise vornehmen, in der Verbindung  $CH_3 CN$  den Stickstoff durch  $H_3$  und 1 O ersetzen und gelangen zu einem Stoff, dem wir infolge dieser Umsetzungen die Formel  $CH_3 CH_3O$  geben müssen. Dieser ist nun aber nichts anderes als der Weingeist.

Wir stehen vor einer gewissen Schwierigkeit. Wir haben den Alkohol als einen Stoff bezeichnet, der das Radikal  $C_2H_5$  enthält, und wir haben ihn aus dem Methyläther dargestellt, welcher wieder das Radikal  $CH_3$  enthält. Die Schwierigkeit wird in einfachster Weise umgangen, wenn wir annehmen, im Radikal  $C_2H_5$  ist das Radikal  $CH_3$  enthalten, wir können nun anstatt  $C_2H_5$  schreiben  $CH_3 CH_2$ , und die Formel des Alkohols, in dem wir das Hydroxyl schon angenommen haben, ist dann  $CH_3 CH_2 OH$ .

Zu ganz demselben Schluß kommen wir auf anderem Wege, denn wir können den Weingeist in die Essigsäure verwandeln, in welcher wir das Radikal  $CH_3$  deshalb annehmen müssen, da wir sie aus der früher erwähnten Methylverbindung  $CH_3 CN$  gewinnen können.



In der so entwickelten Formel des Weingeistes erweist sich der Kohlenstoff ebenso als vierwertig wie im Methan, im Methyljodid und den anderen bloß ein Kohlenstoffatom enthaltenden Stoffen.

Was für diesen Fall sich herausstellt, gilt ganz allgemein.

Mit verschwindenden Ausnahmen erweist sich der Kohlenstoff in allen Verbindungen als vierwertig.

Man kann die entwickelten Formulierungen noch in anderer Weise stützen.

Den Methyläther können wir aus Methyljodid und Methylalkohol aufbauen (Synthese).

Wir können aus dem Weingeist durch Zerfall Methan, Methyljodid und Methylalkohol herstellen (Abbau).

Kurzum, wir haben zwei Hauptmethoden, den Abbau in einfache, den Aufbau aus einfachen Stoffen, und je mehr solche Beweisführungen möglich sind, desto sicherer wird die Formulierung.

Dieselbe Reaktionsfolge, die uns vom Methyljodid zum Aethylalkohol führt, führt uns vom Weingeist zum Alkohol mit drei, von diesem zum Alkohol mit vier und zu Alkoholen mit beliebig vielen Kohlenstoffatomen, deren Konstitution durch ihre Entstehung sichergestellt ist.

Wir können mit diesen und anderen komplizierten Stoffen Abbaureaktionen ausführen und dergestalt wieder zu Stoffen von niedriger Zusammensetzung und bekannter Konstitution kommen.

Wie man vom Sumpfgas oder anderen Methylverbindungen zu den höchstzusammengesetzten Verbindungen der Fettreihe gelangen und diese wieder durch Abbaureaktion in niedere verwandeln und aus dem Verlauf der Reaktionen auf die Konstitution Schlüsse ziehen kann, so ist das in anderer Weise auch möglich.

In ganz derselben Weise können wir die aromatischen Verbindungen aus dem Benzol aufbauen, auf das Benzol zurückführen und ihre Konstitution erschließen, wenn wir die des Benzols als gegeben erachten oder durch neue Reaktionen ermitteln.

Was bei Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, gilt, gilt auch von solchen, die Stickstoff, Schwefel und andere Elemente enthalten.

Es hätte vielen Reiz, auf die Konsequenzen einzugehen, welche aus der Konstitutionslehre auf die Zahl der chemischen Formen gezogen werden können. Ich muß mir das mit Rücksicht auf die kurz bemessene Zeit versagen. Nur eines möchte ich hervorheben. Jede besondere Form der Verkettung der Atome bedingt besondere neue Möglichkeiten.

Speziell bei den organischen Verbindungen ist ein Grunddogma die Gleichwertigkeit der vier Valenzen des Kohlenstoffes, so daß, wenn ein C mit beliebigen, etwa den Radikalen a, b, c, d verbunden ist, nur eine Form möglich sein sollte.

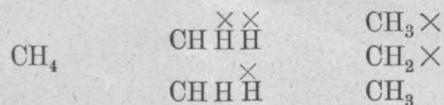
Es hat sich nun gezeigt, daß diese Gleichwertigkeit in allen jenen Fällen nicht anzuzweifeln ist, solange zwei der Radikale identisch sind, aber aufhört, wenn alle Reste verschieden sind.

Wenn wir das Methan nehmen, in welchem alle Wasserstoffatome gleich gebunden sind, dann wird der Austausch eines oder zweier Wasserstoffatome gegen andere Gruppen immer in derselben Weise vor sich gehen, Isomere sind nicht möglich.



Im Aethan, dem nächst höheren Kohlenwasserstoff, wird der Austausch keinen Unterschied geben, wenn ein Wasserstoff ersetzt wird, es tritt aber schon eine Verschiedenheit ein, wenn zwei Wasserstoffe ersetzt werden.

Im nächst höheren Kohlenwasserstoff wird aber schon der Ersatz eines Wasserstoffatoms in verschiedener Weise vor sich gehen können.



Ob die Millionen, ja Milliarden Kohlenwasserstoffe der Fettreihe und die sich von ihnen ableitenden Alkohole, Chloride etc., die wir auf Grund unserer Theorie auf dem Papiere uns herstellen können, wirklich existenzfähig sind, oder ob, was sehr wahrscheinlich ist, unsere Theorie in irgend einer Weise Grenzen findet, das sich auszumalen und zu erörtern wäre sehr reizvoll, würde aber allein mehr Zeit in Anspruch nehmen, als mir im ganzen gestattet ist.

Nach unseren Theorien sind 2 Kohlenwasserstoffe mit 4, 3 mit 5, 5 mit 6 Kohlenstoffatomen, 802 mit 13 Kohlenstoffatomen möglich.

Bei den noch höheren steigt die Anzahl in die Millionen. Noch höher die der Alkohole.

Stecknadeln zeigen größere Unterschiede, als manche solcher Isomeren haben werden.

In dem Maße, als die Konstitution der Verbindungen verwickelter ist, desto komplizierter ist die Ermittlung derselben.

Um die Konstitution von Alkohol zu ermitteln, sind etwa sechs chemische Vorgänge notwendig, nicht viel weniger, um die des Methyläthers festzustellen.

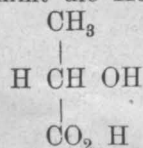
Nehmen wir nun an, ein Stoff von komplizierter Zusammensetzung wäre gleichzeitig Alkohol und Äther, d. h. er enthielte sowohl die Atomgruppierung, die für den Alkohol charakteristisch ist, wie die dem Äther eigentümliche, so haben wir nicht nur die für jede Gruppe notwendigen Reaktionen auszuführen, sondern noch weit mehr, weil die Reaktion der einen Gruppe die der anderen beeinflussen kann.

Und so ist es zu erklären, welche Unsummen von Arbeit die Ermittlung komplizierter Stoffe macht, wie Dezennien notwendig waren, um die Konstitution des Indigo aufzufinden, wie die des Chinins eben nur als wahrscheinlich gelten kann und die des Morphins noch immer nicht ermittelt ist.

Zu diesen Schwierigkeiten kommen aber noch andere.

Wislicenus hat bei Untersuchung der im Muskelsaft vorkommenden Milchsäure gefunden, daß diese ihren physikalischen und manchen chemischen Eigenschaften nach von der zum Beispiel in der sauren Milch auftretenden Gärungsmilchsäure verschieden ist, daß aber alle jene Erscheinungen, die für die Konstitution in Betracht kommen, bei beiden Säuren in ganz gleicher Weise auftreten.

Beiden Säuren kommt die Konstitutionsformel



zu.

Nehmen wir an, wir würden auf einer Ebene räumliche Gebilde abbilden, wie einen Würfel, eine Pyramide oder ein Prisma. Da können wir zu ganz denselben Bildern kommen, wenn zufälligerweise die eine Fläche die zur Projektion kommt, in allen der Fälle gleich ist. Wir würden die räumliche Verschiedenheit der Gebilde überhaupt nicht erkennen, einfach weil wir nur in der einen Ebene projiziert und den Raum nicht berücksichtigt haben.

Ähnliches könnte nun bei der Milchsäure auch der Fall sein. Sind die Atome bestimmte Größen, so müssen sie

einen Raum einnehmen und ebenso die Moleküle, zu welchen sie sich vereinigen. Die räumliche Verschiedenheit kommt aber in unseren Konstitutionsformeln nicht zum Ausdruck, und deshalb kann sie uns entgangen sein.

Die Vermutung, daß die Verschiedenheit der zwei Milchsäuren auf räumliche Verhältnisse zurückzuführen ist, die Wislicenus ausgesprochen hat, fand ein Jahr darnach in der stereochemischen Hypothese von le Bell — van t'Hoff eine glänzende Bestätigung.

Auch hier muß ich mich mit Andeutungen begnügen.

Wenn die chemischen Verbindungen räumlich aufgefaßt werden sollen, so ergibt sich für die einfachste organische Verbindung, das Sumpfgas, als Raumbild ein Tetraeder, in dessen Mitte der Kohlenstoff sich befindet, und nach dessen Ecken die Valenzen verteilt sind, mit welchen er andere Elemente und Gruppen bindet. Ich verzichte natürlich, den Fall erschöpfend darzustellen.

Wir stellen uns nun das am Modell vor.

Es sollen verschiedenfarbige Kugeln verschiedene Elemente oder auch Gruppen vorstellen, welche mit dem Kohlenstoff verbunden sind.

Sind alle Kugeln gleich, oder ist nur eine oder zwei oder drei verschieden, so kommen wir zu denselben räumlichen Gebilden, nicht aber, wenn alle vier ungleich sind. Das trifft nun bei der Milchsäure wirklich zu. Denn in dieser haben wir mit dem 1 Kohlenstoffatom, welches wir asymmetrisch nennen wollen, die vier verschiedenen Gruppen  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$  und  $\text{CO}_2\text{H}$  verbunden, und unter Annahme dieser räumlichen Verbindung können wir die Verschiedenheit dieser zwei Milchsäuren erklären.

Wir kennen gegenwärtig drei Milchsäuren, eine ist optisch rechts, die zweite links drehend, die dritte inaktiv, und diese inaktive läßt sich in die beiden aktiven spalten. Das eine Modell zeigt die spiralige Anordnung im Sinne des Uhrzeigers, die anderen im entgegengesetzten, und wir können uns vorstellen, daß das zirkularpolarisierte Licht durch die eine Anordnung nach rechts, durch die andere nach links gedreht wird, daß, wenn ein Gemisch beider Säuren vorliegt, die Drehung der einen die der anderen aufheben wird.

Was für die Milchsäure gilt, gilt von hunderten von organischen Verbindungen, die ein solches asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Wir kennen alle oder fast alle in drei Modifikationen, wie die Milchsäure, und haben ihre Verschiedenheit räumlich aufzufassen.

Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom ist eine besondere Art der Verkettung; eine solche schafft neue Komplikationen, und diese werden natürlich wieder um so größer sein, als die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome größer wird. So haben wir bei einem asymmetrischen Atom 2 Formen, bei 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen 3 Formen, bei 4 aber 16 Formen.

Wie man die räumlichen Konfiguralien in einzelnen Fällen bestimmt, das auseinanderzusetzen ist für jeden einzelnen Fall nichts weniger wie einfach.

Das Prinzip ist aber im wesentlichen doch auch wie bei der Ermittlung planer Formeln der Aufbau aus einfachen Verbindungen, der Abbau komplizierterer Formen und endlich die Überführung isomerer Formen ineinander.

Endlich kommen gewisse Reaktionen in Betracht, aus welchen eine räumliche Entfernung oder Näherung von Gruppen wahrscheinlich wird.

Beispiel: Fumarsäure und Molekülsäure (Formeln und Modelle).

Auch die räumliche Isomerie hat nicht nur theoretisches Interesse, sondern, wenn auch erst in der Zukunft, praktische Bedeutung. Eine Reihe der wichtigsten Stoffe, die Zuckerarten, Eiweißstoffe und Alkaloide, besitzen asymmetrische Kohlenstoffatome, und demzufolge eine ganz bestimmte stereochemische Konstitution. Und es ist daher wahrscheinlich, daß wir auch diese nachbilden müssen,



wenn wir wollen, daß etwa das synthetische Chinin der Zukunft dieselbe Wirkung besitzt wie das aus den Pflanzen gewonnene. Wir wissen ja doch bei dem Zucker, daß nur eine ganz bestimmte stereochemische Struktur den Zucker gärfähig macht.

Welches Zutrauen können wir nun unseren Konstitutionsformeln schenken?

Ich meine natürlich nicht jene Fälle, in welchen ungenügende Versuche und allzukühne Folgerungen vorliegen, welche also auf Grund unserer theoretischen Grundlagen noch nicht sicher gestellt sind, sondern ich meine, inwieweit sind die Grundlagen unserer Vorstellungen sicher? In ersterer Beziehung sei erwähnt, daß für viele der wichtigsten Stoffe diese Unsicherheit besteht. Von dem Eiweiß ganz abgesehen, ist die Strukturformel des Rohrzuckers noch nicht bekannt, noch viel weniger die der Stärke. Ganz dasselbe gilt von den Alkaloiden.

In der zweiten Beziehung ist zu bemerken, daß die Valenz der Elemente wechseln kann. Die konstante Valenz der Elemente ist längst aufgegeben, und was als Maximal, ja was als Valenz jedes einzelnen Elementes angesehen werden soll, ist gerade in neuerer Zeit Gegenstand eifriger Auseinandersetzung gewesen.

Die Folge dieser Unsicherheit ist aber nicht so groß, als man annehmen könnte.

Ob ein Element in einer bis dahin nicht untersuchten Verbindung mit einer anderen als der bis dahin angenommenen Valenz auftritt, geht meist schon ganz aus besonderen und eigentümlichen chemischen Reaktionen und Eigenschaften hervor. Und deshalb ist dadurch, daß wir in den Oxoniumverbindungen vierwertigen Sauerstoff annehmen, keineswegs zweifelhaft geworden, daß der Sauerstoff in den Alkoholen, Aldehyden und Carbonsäure zweiwertig auftritt und die auf dieser Basis aufgestellten Formeln richtig sind.

Eine andere Unsicherheit liegt darin, daß hie und da eine gewisse Konkurrenz zwischen räumlichen und Strukturformen besteht; ich brauche nur da die Diazoverbindungen zu nennen.

Die größten Schwierigkeiten für Konstitutionsbestimmungen liegen aber in der Tatsache, daß chemische, vor allen organische Verbindungen in ihrem Verhalten eine viel größere Beweglichkeit zeigen, als die starren Valenzbindungen in unseren Formeln vermuten lassen. Und diese Beweglichkeit zeigt sich schon bei sehr einfachen Reaktionen und bringt in Erinnerung, daß die grundlegende Anschauung, bei einem Austausch zwischen zwei Gruppen trete immer nur ein einfacher Platzwechsel ein, sehr oft irrtümlich ist, und daß jeder Schluß auf die Konstitution deshalb doppelt und mehrfach bestätigt werden muß.

So hat man aus dem primären Propylamin mit salpetriger Säure nicht den erwarteten primären, sondern den sekundären Alkohol erhalten. Daß dieser sekundär ist, geht aus seiner physikalischen Eigenschaft, wie dem Siedepunkt und aus seinem Verhalten bei der Oxydation, hervor.

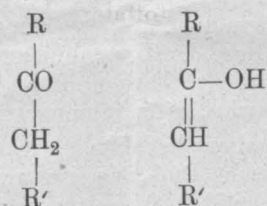
Erst später zeigte sich, daß daneben auch der primäre Alkohol entsteht. Es bilden sich also beide in diesem Falle möglichen Formen, und vermutlich gilt das für alle ähnlichen Fälle, nur verschieben sich die Gleichgewichte häufig derart, daß mit unseren, doch recht mangelhaften analytischen Methoden nur die eine Form nachzuweisen ist.

Dieselbe Beweglichkeit zeigt sich in anderen Fällen in einer anderen Weise, das ist die Erscheinung der Tautomerie, die fast so viele Namen hat, als sich Chemiker mit ihr theoretisch beschäftigt haben.

Sie zeigt sich nicht nur im Verlauf bei den Prozessen, bei welchen bestimmte Stoffe entstehen könnten, sondern bei den Stoffen selbst, je nachdem diese eine oder die andere Art von Reaktionen eingehen, selbst solche, bei welchen ein Eingriff kaum zu erwarten wäre.

Sie tritt nur dort auf, wo die sogenannte doppelte Bindung eines oder mehrerer elementarer Atome möglich ist.

Einer der bekanntesten Fälle ist der des Acetessigesters, und mit diesem stimmen im wesentlichen viele andere überein.



R und R' können die verschiedenartigsten Radikale sein.

Der Acetessigester ist rund 40 Jahre bekannt, und erst, vor kurzem sind die Akten über ihn geschlossen worden.

Eine ganze Reihe von Reaktionen spricht dafür, daß der Acetessigester, so wie das die erste Formel wiedergibt, die Gruppe CO enthält, er also ein Keton ist, andere wieder, daß er wie die Alkohole die Gruppe OH enthält und Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen besteht. Der Streit der Meinungen hat sich schließlich dahin geklärt, daß beide Annahmen richtig sind und beide Formen bestehen.

Der freie Acetessigester hat die erste Formel, aber schon die Metallverbindung, die bei der Einwirkung von Natrium sich bildet, die zweite Formel, und selbst bei der sehr wenig eingreifenden Wirkung von Eisenchlorid tritt diese Enolisierung ein. Wenn man nun in Betracht zieht, daß schon die schwächsten chemischen Agentien so durchgreifende Änderungen herbeizuführen vermögen, werden Zweifel, ob auf chemischem Wege eindeutige Schlüsse überhaupt möglich sind, laut.

In diesen schwierigen Fällen gibt häufig die Ermittlung physikalischer Eigenschaften Aufschluß, die ermittelt werden können, ohne daß chemische Eingriffe eintreten.

Die zahlenmäßige Feststellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Stoffe ist so alt wie Physik und Chemie. Schon frühzeitig sind Siedepunkte, Schmelzpunkte ermittelt worden, es wurden in den homologen Reihen Siedepunktdifferenzen und häufig auch Schmelzpunktdifferenzen festgestellt. Ebenso sind die elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften ermittelt und mit der Konstitution der chemischen Stoffe in Verbindung gebracht worden. So finden wir bei isomeren Verbindungen, daß eine Häufung von Methylgruppen den Siedepunkt herabdrückt, daß, je nach dem die Hydroxylgruppe in primärer, sekundärer oder tertiärer Stellung sich befindet, der Siedepunkt immer niedriger wird. Die Molekularrefraktion ist für jede Doppelbindung höher wie bei einer einfachen, ebenso die einer dreifachen Bindung.

Und so hat die Ermittlung des optischen Brechungsvermögens beim Acetessigester und seinen Derivaten die erwähnte Entscheidung gebracht, so haben das elektrische Leistungsvermögen bei ungezählten anorganischen und organischen Verbindungen Aufschlüsse gebracht, die mit rein chemischen Methoden nicht oder nicht so einfach möglich gewesen wären. Es sei dabei kurz der sogenannten Kobaltaminsalze, der organischen Pseudobasen und Pseudosäuren gedacht, deren Konstitution erst von dem Momente an aus der Unbestimmtheit auftauchte, als physikalische Methoden angewendet worden sind.

Es wäre aber ganz irrtümlich, anzunehmen, die mimosenhaft labilen chemischen Verbindungen könnten nur auf physikalisch-chemischem Wege erschlossen werden.

Die physikalisch-chemische Bestimmung hat in verwickelten Fällen ebenso Grenzen wie die chemische. Geradeso wie konkurrierende chemische Gruppen die chemischen Eigenschaften beeinflussen, geradeso wie in



homologen Kreisen die chemischen Eigenschaften sich verstärken und schwächen, so ist das bei physikalischen Eigenschaften der Fall und damit bei der physikalischen Konstitutionsbestimmung.

Man darf dabei vor allem nicht vergessen, daß erst dann, wenn auf chemischem Wege Konstitutionseinzelheiten erschlossen sind, diese in Beziehungen mit physikalischen Eigenschaften gebracht werden können. Die sogenannte ältere Richtung wird daher immer vorangehen müssen.

Wenn man aber bedenkt, wie jung die moderne physikalisch-chemische Richtung ist, und wie viele Erfolge ihr die Konstitutionslehre schon zu danken hat, so ist gar nicht zu bezweifeln, daß jene noch viele neue Hilfsmittel bieten wird — bis vielleicht auf rein chemischem Gebiete wieder ganz neue Gesichtspunkte aufstoßen.

In neuester Zeit wird die Valenz und das, was wir als einfache, doppelte und dreifache Bindung annehmen, nach verschiedenen Richtungen hin genau untersucht. Es hat dies zu einer Reihe von Theorien geführt, die insbesondere auf anorganischem Gebiete wesentliche Fortschritte gebracht haben.

Das Wesentliche dieser Anschauungen, bei denen mit den verschiedensten Namen so gut wie dasselbe gemeint wird, ich brauche nur an Haupt- und Nebervalenzen, Partial- und Komplexvalenzen zu erinnern, geht dahin, daß wir gewissen Elementen unter Umständen eine höhere Valenz zuschreiben, als aus ihren einfachsten Verbindungen hervorgeht. Es ist dies also gewissermaßen ein Überschuß von Valenz über das gewöhnliche Maß.

Man kann mit Sicherheit annehmen, daß diese Theorien, denen der Vorzug nicht abgesprochen werden kann, Erscheinungen zu erklären, für die ungezwungene Erklärungen nicht bestanden, sich noch weiterhin entwickeln und den Zusammenhang von Valenz und Affinität, der noch immer fehlt, ergeben werden.

Eine große Zahl chemischer Verbindungen wird nicht nur dadurch chemisch verändert, wenn sie mit anderen in Umsatz tritt, sondern sie kann auch freiwillig durch Abspaltung einfacher chemischer Verbindungen sich verändern, und solche freiwillige Verwandlungen sind eigentlich sehr häufig, nur tritt die Zersetzung nicht immer sehr deutlich auf. Die Zahl organischer Verbindungen, die freiwillig Wasser abspalten oder Salzsäure, ist gar nicht klein.

Laktone geben oft spontan Wasser ab, viele Halogenverbindungen spalten leicht Salzsäure ab, und eine der wichtigsten, das Chloroform, ist in absolut reinem Zustand nur kurze Zeit haltbar.

Und wenn man sieht, daß ein Chloratom ein Wasserstoffatom loszulösen imstande ist, dann genügt die übliche Annahme, dieses stünde struktur-chemisch oder sterisch in besonders begünstigter Stellung, nicht, man muß Anziehungskräfte annehmen, und infolgedessen kommt man zu dem Schlusse, daß mit unserer Annahme von Valenzen die Sache noch nicht zu Ende ist. Die Affinität des Chlors ist dadurch, daß es eine Valenz zur Bindung durch ein Kohlenstoffatom abgegeben hat, eben noch nicht erschöpft und ebenso nicht die Valenz des Wasserstoffes.

In unseren Konstitutionsformeln kommt all dieses nicht oder nur sehr gezwungen zum Ausdruck, und zweifellos werden wir einmal dahin aber kommen.

Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, daß alles das, was wir durch Wägungen und anderweitige Messungen festgestellt und in unseren jetzigen Betrachtungen niedergelegt haben, in diesen künftigen Formeln, wenn auch vielleicht in einem ganz anderen Gewande, bestehen bleiben wird.

Nachdem ich bei Besprechung der chemischen Konstitution naturgemäß ausschließlich theoretische Verhältnisse

berücksichtigt habe, möchte ich, wenn ich jetzt auf die Synthese eingehe, zunächst mehr praktische oder doch allgemeine Gesichtspunkte festhalten.

Wir führen ebenso eine Synthese aus, wenn wir Zinkblende durch vorsichtiges Rösten in Zinkvitriol oder Schwefelkies auf demselben Wege in Eisenvitriol verwandeln, den Stickstoff der Atmosphäre in Ammoniak oder Salpetersäure überführen oder endlich aus Naphthalin Indigo, aus Formaldehyd Traubenzucker, aus Essigsäure Antipyrin darstellen.

Wenn man unter Synthese schlechtweg in der Regel die Synthese organischer Verbindungen versteht, hat das seinen Grund einmal darin, daß die organische Synthese einstmals in allgemein naturwissenschaftlicher Beziehung von großer Wichtigkeit gewesen ist. Die berühmte Synthese des Harnstoffes durch Wöhler hat ja gezeigt, daß die Ansicht, die im tierischen und pflanzlichen Organismus während der Lebenstätigkeit entstehenden Stoffe verdanken ihre Bildung einer geheimnisvollen Lebenskraft, unrichtig ist, und daß bei der Entstehung von Zucker, Alizarin, Coffein und Harnsäure im Organismus keine anderen Kräfte wirken wie bei der Darstellung von Kupfervitriol oder Soda in der chemischen Fabrik.

Die organische Synthese verdankt die besondere Beachtung weiter dem Umstand, daß sie in kurzer Zeit eine Reihe von nützlichen Stoffen, wie Farben, Arzneimittel und Riechstoffe, zu liefern imstande war, und nicht minder endlich der Tatsache, daß sie, gestützt auf die Lehre der Konstitution der chemischen Verbindungen, in ein gewisses System gebracht wurde.

Wenn man nun die synthetischen Prozesse, welche die Technik ausführt, lediglich von ihrer praktischen Bedeutung und insbesondere vom rein nationalökonomischen Standpunkte vergleicht und abschätzt, dann kommt man zu dem Resultate, daß jene Fabrikzweige, bei welchen die Lehre von der Konstitution chemischer Verbindungen eine Rolle spielt, ihrem Umfang und den von ihnen produzierten Werten nach hinter jenen zurückstehen, welche von dieser Lehre keinen Gebrauch machen und nicht zu machen brauchen.

Die Produkte der Farbenindustrie in Deutschland hatten im Jahre 1903 ungefähr den Wert von 80 Mill. Mark, die der Zuckerindustrie, bei welcher Konstitutionsfragen keine Rolle spielen, aber 226 Mill. Mark, die der Schwefelsäurefabriken etwa 30 Mill. Mark, und schätzungsweise kann man annehmen, daß die Werte von Soda, Alkalisalzen, Glas, Chlorkalk, Salpetersäure etc. zusammengenommen den Wert der künstlichen Farbstoffe weit übersteigen werden.

Die Darstellung von Chlorkalk, von Alkalien, von Schwefelsäure, Soda, Superphosphaten und anderen Stoffen der chemischen Großindustrie, von der Metallgewinnung gar nicht zu reden, stammt zum großen Teil in ihrer jetzigen Art aus Zeiten, in welcher Konstitutionsfragen im heutigen Sinne keine Rolle spielten, und die Reformen, welche mit der Zeit eingetreten, sind nicht durch die genauere Erkenntnis der chemischen Konstitution, sie sind zum großen Teil überhaupt nicht rein chemischen Fortschritten, sondern physikalisch-chemischen zu verdanken.

Man braucht doch nur daran zu denken, daß der Chemismus der Darstellung von englischer Schwefelsäure in der Bleikammer heute noch strittig ist, und daß die modernste Umwälzung, die Darstellung von Schwefelsäure durch den Kontaktprozeß, durch Studien lebensfähig geworden ist, welche die physikalischen Chemiker mit einigem Recht ganz für sich in Anspruch nehmen.

Und wenn wir noch die künstliche Darstellung von Diamanten, die ja auch als Synthese aufgefaßt werden kann, die Gewinnung von Carborundum betrachten, so finden wir ganz ähnliches.

Wir haben solches auch in der Zukunft zu erwarten.



Einer der wichtigsten synthetischen Prozesse ist die Gewinnung von Salpetersäure und von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft. In dem Maße, als die Nitratlager in Chili abnehmen, wird die Frage der Salpetersäurebeschaffung immer brennender, und dort, wo wohlfeile Wasserkräfte zur Verfügung stehen, wie am Niagara und in Skandinavien, sehen wir schon chemische Fabriken, die mit hochgespannten Strömen Salpetersäure darstellen. Man kann mit Sicherheit annehmen, daß diese Fabrikation lebenskräftig werden wird, und daß diese theoretisch wie praktisch wichtige Frage, wenn es not tun wird, durch staatliche Unterstützung gelöst wird, wenn nicht durch Subventionen der Unterrichtsministerien, so sicherlich der Kriegsministerien.

Die Konstitutionslehre hat hier gar keinen Einfluß gehabt, sondern lediglich physikalisch-chemische Studien, und wenn man sich fragt, warum, so ist das zum nicht geringen Teil deshalb, weil Strukturisomere der Salpetersäure, des Ammoniak, der Schwefelsäure, des Diamanten nicht bekannt sind.

Die synthetischen Methoden der einfacheren anorganischen Substanzen bieten wenig gemeinschaftliche Merkmale.

Am ausgebildetsten ist die organische Synthese, von der wir mit Sicherheit behaupten können, daß alle jene chemischen Stoffe, welche Pflanzen und Tiere produzieren, mit allen ihren Eigenschaften künstlich dargestellt werden können, und daß ihre Schranken erst bei der organisierten Zelle stehen.

Die künstliche Darstellung organischer Stoffe, die sonst Organismen entstammen, ist nicht etwa ein Sport, den sich die Chemie leistet, sondern in vielen Fällen ökonomischer als die Darstellung durch die Pflanzen. Es ist ja eine altbekannte Tatsache, daß die Darstellung des künstlichen Alizarins den Krappbau vollständig zugrunde gerichtet hat, und ähnliches zeigt sich bei der Indigokultur. Auch diese scheint gegenüber der Fabrikation von künstlichem Indigo nicht konkurrenzfähig zu sein.

Diese Darstellungen haben aber auch sonst noch Vorteile.

Die Pflanzen produzieren sehr oft mehrere nahe verwandte Stoffe nebeneinander, und das Verhältnis dieser wechselt mit Standort, Kultur und Witterungseinflüssen. So enthält die Krappwurzel neben dem wertvollen Alizarin auch andere Farbstoffe, die auf die Färbung Einfluß hatten, also ein Gemisch von Farbstoffen, dessen Zusammensetzung im vorhinein nie sicher war. Die chemische Fabrik hat es aber ganz in der Hand, reine Farbstoffe zu liefern, deren Verwendung viel sicherer ist, und dieses hat nicht zum geringen Teil dazu beigetragen, den geheimnisvollen Schleier, den die Koloristen älterer Zeit um sich schlangen, wesentlich zu lüften.

Welches sind nun die Prinzipien der organischen Synthese?

Vor allem sei auseinandergesetzt, welchen Ausgangspunkt die Synthese organischer Verbindungen nimmt. Es ist zu wiederholtenmalen als das Ideal der organischen Chemie die Synthese von Nahrungsmitteln, also Eiweiß, Kohlehydrate und Fetten, aus mineralischer Kohle hingestellt worden. Wenn es sich nur darum handelt, festzustellen, ob die Darstellung überhaupt möglich ist, dann wäre dieses Ideal zum guten Teil erreicht, denn wir können heute alle Fette, wenigstens die einfachen Kohlehydrate und auch einige einfache Stoffe, die dem Eiweiß nahestehen, aus mineralischer Kohle darstellen. An eine praktische Verwertung solcher Prozesse ist aber gegenwärtig nicht zu denken. Das Kalziumkarbid und Kohlensäure, eventuell Ameisensäure, sind wohl die einzigen organischen Verbindungen, bei deren künstlicher Darstellung wir vom Kohlenstoff ausgehen.

Wenn in Laienkreisen mißverständliche Ansichten bestehen, so sind die organischen Chemiker daran nicht ohne Schuld. Man findet in manchen Lehrbüchern, in verschiedenen

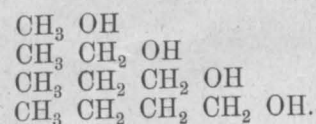
Kapiteln ganz ausführlich auseinandergesetzt, durch welche Methoden, vom Kohlenstoff ausgehend, Essigsäure, Glycerin oder Stearinsäure oder irgend eine andere Verbindung künstlich dargestellt werden können. Solche Schilderungen haben unstreitig den Wert, daß sie uns den Weg zeigen, durch welchen wir unabhängig von Organismen, also auf eigenen Füßen vorgehen können. Sie erwecken aber durch ihre Wiederholung doch leicht den Eindruck, als wenn die Tatsache, daß eine neue organische Verbindung aus den Elementen aufgebaut werden könnte, etwas so besonders Neues oder der Weg, der zu ihr führt, besonders bemerkenswert wäre.

Wenn wir uns solche Wege aber näher ansehen, dann finden wir, daß sie außerordentlich schleppend und mühsam und deshalb auch äußerst kostspielig sind.

Wenn wir Kohle in Essigsäure verwandeln wollen, haben wir fünf hintereinanderlaufende Prozesse auszuführen, bei welchen das Produkt des ersten Prozesses immer wieder Ausgangsmaterial des nächstfolgenden ist. Und wenn wir gar Stearinsäure in dieser Art künstlich darstellen wollten, dann wären rund achtzig solche hintereinander vorzunehmende Prozesse nötig, und auch ein Krösus müßte Bedenken tragen, seine Stearinkerzen sich in solcher Weise zu beschaffen.

Dieser umständliche Weg hat aber wissenschaftlich seine große Wichtigkeit. Wenn der Chemiker von einer Verbindung mit einem Kohlenstoff zu einer mit zweien, dann von dieser zu einer mit drei Kohlenstoffatomen vordrückt, gleicht er dem Mosaikarbeiter, der Stück für Stück seiner Steine zusammenfügt und auf jede fremde Hilfe verzichtet. Er wird infolgedessen auch ganz sicher sein, daß Fehler nicht unterlaufen.

In ähnlicher Art haben solche Schritt für Schritt unternommene Synthesen den Vorteil gehabt, uns über die Konstitution der durch sie erhaltenen Stoffe außer allen Zweifel zu setzen. So ist vom Holzgeist ausgehend der Äthylalkohol, aus diesem der Propyl-, endlich der Butylalkohol dargestellt worden.



Und da der Mechanismus dieser Reaktionen stets darin besteht, daß wir durch eine Reihe von Zwischenstufen die Gruppe OH durch  $\text{CH}_2 \text{ OH}$  ersetzen, sehen Sie aus diesen Formelbildern, daß der Aufbau der Kohlenstoffkette genau so erfolgte, als wenn wir am Ende einer Eisenkette immer ein neues Glied anfügen. Man gelangt derart zu Stoffen, deren Kohlenstoffatome in einer einzigen Kette angeordnet sind, zu den sogenannten normalen Verbindungen.

Und wie nun einmal der normale Butylalkohol mit 4 C dargestellt war, hatte es keine besondere Schwierigkeit, festzustellen, daß er nicht identisch ist mit dem sogenannten Gärungsbutylalkohol, der im Fuselöle vorkommt, und dadurch festzustellen, daß dieser nicht der normale Alkohol sein könne.

Der Weg der schrittweisen Synthese ist so schleppend, daß er auch für wissenschaftliche Untersuchungen nur in ganz bestimmten Fällen in Betracht kommt.

Es ist aber durchaus nicht aussichtslos, daß von den Elementen und von ganz einfachen Verbindungen aus direkt viel komplizierte Synthesen möglich sein werden. Das Azetylen, das wir direkt aus C und H herstellen können, können wir auch in Benzol überführen.

Die Gewinnung des Benzols auf diesem Wege ist sehr kostspielig und kommt heute deshalb, weil wir Benzol aus Kohle viel bequemer gewinnen, nicht in Betracht.

Wenn wir aber sehen, daß Katalysatoren so viele andere Prozesse begünstigen, warum sollte das nicht auch für die Benzoldarstellung aus Kohle möglich sein.



Aber wir haben noch andere Ausblicke. Wir kennen z. B. Enzyme, welche einfache Zuckerarten in komplizierte verwandeln können. Der Prozeß verläuft eben nur merklich, warum sollte er aber nicht verbessert werden können? Und wenn wir das zugeben, warum sollte es nicht möglich sein, die Beschleuniger zu fassen, welche in den Pflanzen den Übergang von Kohlendioxyd in Kohlenhydrate bewirken? Gegenwärtig sind wir aber genötigt, bei der Synthese komplizierter chemischer Verbindungen von Stoffen auszugehen, die selbst schon komplizierte Zusammensetzung haben.

So werden alle die sogenannten Anilinfarbstoffe, die sich meist vom Triphenylmethan ableiten und drei Benzolreste enthalten, derartig gewonnen, daß man Benzolderivate zusammenschweißt; dasselbe ist bei dem Heer der Azofarbstoffe der Fall, ähnliches gilt beim Antipyrin u. s. w. Ähnliches gilt bei der Synthese der peptonartigen Stoffe, die in den jüngsten Tagen nicht nur die wissenschaftliche Welt, sondern die gebildete Gesamtheit in Aufregung gebracht hat.

Die größeren Bruchstücke, die beim Aufbau komplizierter Verbindungen benützt werden, entstammen zum Teil den Pflanzen, wir erhalten sie aus pflanzlichem Material durch Gärungsvorgänge, wir entnehmen sie dem Steinkohlenteer, und die Abhängigkeit von diesen Quellen macht sich auch in der Technik sehr deutlich fühlbar.

Die allermeisten organischen Verbindungen, die künstlich dargestellt werden, sind sogenannte aromatische Verbindungen, d. i. Abkömmling des Benzols und verwandter Kohlenwasserstoffe. Das ist kein Zufall, das hat seinen Grund darin, daß aus dem Steinkohlenteer Benzol, Toluol, Naphthalin und Anthrazen leicht und ohne große Kosten lediglich durch Destillation abgetrennt und rein dargestellt werden können. Man kann mit Sicherheit behaupten, daß, wenn wir keine Steinkohle, sondern nur Braunkohle hätten, von der so hoch entwickelten Farbenindustrie nichts zu sehen wäre und der Krappbau und die Indigokultur ungehindert weiterhin betrieben würden.

Es ist aber auch noch eines sicher, daß die organischen Verbindungen, die wir künstlich darstellen, bezüglich ihrer Größenordnung auch in einer fernen Zukunft ziemlich gleich bleiben werden, da wir wesentlich andere und kompliziertere Bausteine, als über die wir heute verfügen, nicht ebenso leicht beschaffen können.

Wenn man lediglich die künstliche Darstellung jener Substanzen, die im pflanzlichen Organismus vorkommen, ins Auge faßt, so hat dies nichts zu bedeuten.

Stein- und Braunkohle, die Überreste einstiger Vegetation, enthalten sicherlich alle die chemischen Reste jener Urzeit noch in sich, und andererseits kann man aus der morphologischen Ähnlichkeit der untergegangenen Vegetation mit der heutigen die Wahrscheinlichkeit erschließen, daß auch chemisch kein Unterschied bestanden sein dürfte, daß also die untergegangenen Pflanzen alle jene Reste enthalten, welche wir benötigen, um die Stoffe darzustellen, welche die heutige Pflanzenwelt uns bietet.

Die Erschöpfung der Steinkohle, die so oft erörtert wird, hätte für die chemische Industrie deshalb nicht nur den Nachteil, daß ihr wie den anderen Industrien eine Kraftquelle verloren ginge, sondern auch noch den, daß ihr wichtige Ausgangsstoffe verloren gingen und für diese ein Ersatz gesucht werden müßte.

Es erwächst nun die Frage, wie führen wir die früher erwähnte Vereinigung, die Kupplung von mehreren einfachen Stoffen zu komplizierteren, durch?

Man kann die chemischen Reaktionen in zwei Hauptgruppen einteilen. Erstens die sogenannten additionellen Reaktionen, bei welchen zwei oder auch mehrere Stoffe sich direkt zu einem neuen vereinigen, ohne irgend einen ihrer Bestandteile abzugeben. Wenn wir wieder ein mechanisches Bild gebrauchen wollen, ist es so, als wenn wir zwei Metalle

verschweißen oder durch Druck plattieren. Der Übergang von Azetylen in Benzol ist ein solcher Vorgang.

Er tritt ganz allgemein bei sogenannten ungesättigten Verbindungen ein und kommt, wie man in neuester Zeit beobachtet, viel häufiger vor, als man früher angenommen hat. Nicht nur Wasser, Halogene und Halogenwasserstoffsäuren, auch Ammoniak, Hydroxylamin, Blausäure können addiert werden und möglicherweise auch manche ihre Ankömmlinge.

Die zweite Hauptgruppe von Reaktionen umfaßt Vorgänge, bei welchen die Stoffe sich derart zu neuen umsetzen, daß mindestens zwei entstehen, und wird bei diesen Reaktionen in der Regel ein gegenseitiger Austausch angenommen.  $Ra + R'b = RR' + ab$ . Es ist sehr wahrscheinlich, daß wenigstens in den allermeisten Fällen auch diese Reaktionen zumeist additionell sind, d. h., daß die aufeinander reagierenden Stoffe sich zunächst zu einem komplizierten vereinigen und dieser dann erst in zwei Stoffe zerfällt. In sehr vielen Fällen sind solche komplizierte Zwischenprodukte auch nachzuweisen. Für das, was ich vorführen möchte, kommt aber nur der Endzustand in Betracht, wir brauchen also die erwähnte Wahrscheinlichkeit nicht weiter in Betracht zu ziehen.

Wenn  $RR'$  die Verbindung ist, die wir künstlich darstellen wollen, so sind  $R$  und  $R'$  Bruchstücke, Radikale, die zumeist in freiem Zustand nicht bestehen, die wir aber in Verbindungen annehmen. Die Reaktion, bei der  $RR'$  gebildet wird, ist nur dann möglich, wenn auch die Stoffe  $a$  und  $b$  sich mit einander verbinden. Beide Reaktionen bedingen sich gegenseitig, ja die scheinbar nebensächlichere  $ab$  ist eigentlich die wichtigere, weil wir in der Regel nur ihren Verlauf zu beeinflussen imstande sind.

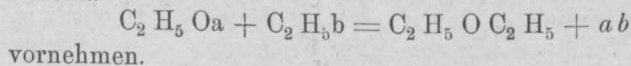
Die mit  $ab$  gemeinten Stoffe sind nun in den allermeisten Fällen Wasser, einfache anorganische Säuren, wie Halogenwasserstoffsäuren, Ammoniak, Salze u. dgl.

Von vielen dieser synthetischen Reaktionen wissen wir es bestimmt, von den meisten können wir es vermuten, daß sie reversibel sind, daß wir es daher mit Gleichgewichtszuständen zu tun haben, die wir in dem beabsichtigten Sinne zu leiten haben.

Nehmen wir zur Illustrierung der Verhältnisse einen einfachen Fall, die Synthese des gewöhnlichen Äthers.

Dieser hat dieselbe Konstitution wie der früher besprochene Methyläther; er hat die Formel  $C_2H_5O C_2H_5$ .

Seine Synthese kann man nach dem allgemeinen Schema



$a$  und  $b$  können nun beispielsweise sein:

	$a$	$b$
1.	H	OH
2.	H	J
3.	H	$SO_4H$
4.	Na	J

Diese Fälle ließen sich noch vermehren.

Schematisch genommen ist der eine ebenso möglich wie der andere.

$a$  wäre = H und  $b$  = OH, wenn aus Alkohol Wasser und daneben Äther entstünde. Der Vorgang läßt sich aber nicht durchführen. Vielleicht ist im Alkohol, der hoch erhitzt worden war, etwa Äther entstanden, ja aus theoretischen Gründen ist das als wahrscheinlich anzunehmen. Die Menge ist aber höchst wahrscheinlich sehr gering, und warum?

Wir wissen, daß Äther mit Wasser in Berührung dieses aufnimmt und in Alkohol übergeht.

Es wird in der Reaktionsflüssigkeit also ein Gleichgewicht zwischen Alkohol und Äther und Wasser bestehen, welches sehr zu Ungunsten des Äthers gelegen ist.



Man kann die Reaktionsbedingungen aber derart ändern, daß ein günstigeres Gleichgewichtsverhältnis erreicht wird.

Nehmen wir jetzt Alkohol und Aethyljodid.

Diese könnten nach der Reaktionsgleichung  $C_2H_5OH + C_2H_5J = C_2H_5OC_2H_5 + HJ$  derart reagieren, daß Äther und Jodwasserstoff entstehen.

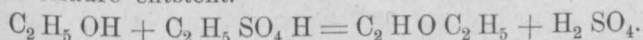
Allerdings reagieren auch Äther und Jodwasserstoff wieder umgekehrt, so daß die Gleichung reversibel verläuft und Aethyljodid und Alkohol entstehen. Das Gleichgewicht ist hier aber günstiger, und man kann die Bildung von Äther hier experimentell nachweisen.

Auf ganz demselben Prinzip beruht die technische Darstellung von Äther aus Alkohol und Schwefelsäure.

Bei dieser entsteht in erster Phase nach der Gleichung:



Aethylschwefelsäure und Wasser, und die Aethylschwefelsäure reagiert neuerlich mit Alkohol, indem Äther und Schwefelsäure entsteht.



Nun wirkt zwar auch verdünnte Schwefelsäure auf Äther ein und bildet wieder Alkohol, der Gleichgewichtszustand liegt aber so günstig, daß der Prozeß zur Darstellung von Äther ebenso wirklich dienen kann.

Wir können aber noch einen anderen Prozeß ausführen. Wenn wir im Alkohol ein H durch Na ersetzen, erhalten wir das Natriumaethylat, von dem schon früher die Rede gewesen ist. Wird dieses mit Jodaethyl erwärmt, so entsteht nach der Verbindungsgleichung  $C_2H_5ONa + C_2H_5J = NaJ + C_2H_5OC_2H_5$  wieder Äther.

Und hier entsteht er glatt, auch vollständig und rasch.

Der Grund ist, daß das Gleichgewicht hier ganz zugunsten des Äthers liegt, weil der umgekehrte Prozeß entweder gar nicht oder nur im verschwindenden Maße vor sich geht. Die Reaktion spielt sich rasch ab, weil sofort nach dem Vermischen das in Alkohol und Äther schwer lösliche Jodnatrium sich abscheidet, und dadurch das in der Lösung anfänglich vorhandene Gleichgewicht zugunsten der Ätherbildung immer wieder gestört wird.

Von den vier Prozessen, von welchen schematisch einer ebensoviel für sich hat, ist derjenige der günstigste, welcher physikalisch die günstigsten Bedingungen liefert, in welchem wir zu einem heterogenen System kommen.

Und damit haben wir eine sehr wichtige Beziehung zwischen den Möglichkeiten der Strukturlehre und physikalisch-chemischen Verhältnissen gefunden.

Es sind aber noch andere Momente zu erwähnen.

Der Äther wird, wie erwähnt, technisch aus Alkohol und Schwefelsäure dargestellt; die physikalischen Bedingungen sind hier günstig. Beim Erwärmen entweicht der Äther, es findet also eine stete Störung des Gleichgewichtes statt; es entweicht zwar auch ein Teil des Wassers, endlich wird aber die Schwefelsäure so verdünnt werden, daß die erste Phase der Bildung der Aethylschwefelsäure nicht mehr vor sich geht, weil der rückläufige Prozeß eintreten würde.

Es finden aber noch andere Störungen statt. Jeder, der Äther dargestellt hat, weiß, daß der Inhalt des Kolbens sich bräunt, daß Verkohlungen eintreten, und daß Schwefeldioxyd entsteht. Die Schwefelsäure wirkt deshalb oxydierend, und der Alkohol wird in Oxydationsprodukte übergeführt.

Außerdem wird die Aethylschwefelsäure auch noch in anderer Weise verändert. Sie liefert mit Alkohol das Diaethylsulfat, den Hauptbestandteil des schweren Weinöls, sie spaltet weiter Schwefelsäure ab und gibt Aethylen, welches wahrscheinlich wieder Isaethionsäure bildet und noch in anderer Art sich verändern dürfte.

Kurzum, wir haben außer der einen Reaktion ein halbes Dutzend andere.

Für jede Reaktion werden andere Gleichgewichtsbedingungen und andere Reaktionsgeschwindigkeiten bestehen, und für die Darstellung von Äther, die 300 Jahre schon bekannt, dürfte die Praxis rein empirisch die günstigsten Verhältnisse schon getroffen haben.

Für jede neue Synthese sind diese aber noch zu ermitteln, und es ist nicht zu leugnen, daß allgemein theoretische Gesichtspunkte hierfür nur in geringer Zahl vorliegen.

Es ist dies zum großen Teile dadurch verursacht, daß in solchen Fällen messende Methoden von einiger Schärfe schwer aufzufinden sind und zumal bei Arbeiten im kleinen Maßstabe die Versuchsfehler sehr groß sind.

In den geheimen Arbeitsbüchern der großen Farbfabriken dürfte ein theoretisch sehr wichtiges Material vergraben liegen, und ihre Leiter würden sich ein großes Verdienst erwerben, wenn sie bei Fabrikationsverfahren, die merkantil nicht mehr in Betracht kommen, die Beobachtungen, durch welche die besten Ausbauten endlich erzielt wurden, der Öffentlichkeit übergeben würden.

Wir haben bisher nur Fälle besprochen, wo die Reste R und R' mit je einer Gruppe a und b vereinigt sind.

Es braucht nicht besonders erwähnt zu werden, daß in dem Maße, als unsere allgemeine Gleichung sich verwickelt, die Zahl der Komplikationen zunehmen wird.

Im Benzol haben wir sechs Wasserstoffatome, die gleichwertig sind. Wenn wir Benzol mit Methylchlorid mit Zuhilfenahme von Aluminiumchlorid zu Toluol umsetzen, wobei Salzsäure austritt, so ist aber von vornherein das eine Wasserstoffatom ebenso begünstigt wie alle anderen, und tatsächlich können alle reagieren.

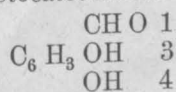
So können 1, 2, 3, ja schließlich alle sechs Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt werden. Auch dann, wenn das Gewichtsverhältnis zwischen Benzol und Methylchlorid für einen dieser sechs Fälle angepaßt wird, werden alle die sechs Einzelreaktionen neben einander sich vollziehen.

Diese Synthese kann aber auch destruktiv gestört werden, denn das Hexamethylbenzol z. B. kann unter ähnlichen Bedingungen auch  $CH_3$  gegen H austauschen, und ähnliches gilt von den anderen niederen Homologen gleichfalls.

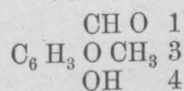
Noch verwickelter wird es, wenn nicht nur die Zahl, sondern auch die Art der reaktiven Gruppen zunimmt.

Ein solcher Fall tritt beispielsweise bei der Synthese des Vanillins ein.

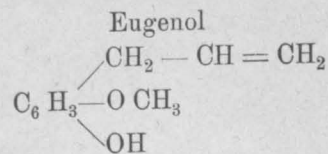
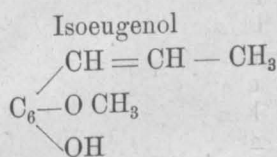
Protocatechualdehyd



Vanillin



Methylierung mit Diaethylsulfat.



Oxydation.

Für die Überführung des Protocatechualdehyds in Vanillin besteht einmal die Schwierigkeit, daß jenes schwer zu beschaffen ist, das anderemal, daß die Methylierung anders verlaufen kann, als sie dem Übergang in das Vanillin entspricht; denn einmal kann anstatt der Hydroxylgruppe in der Stellung 3 die Hydroxylgruppe in der Stellung 4 methyliert werden, es können aber auch beide gleichzeitig methyliert werden. Die Darstellung des Vanillins aus Eugenol durch Oxydation hat die Schwierigkeit, daß die Oxydation zuerst an der Stelle der doppelten Bindung einsetzt und das so entstehende Oxydationsprodukt



erst zum Aldehyd oxydiert werden muß und daß bei energischerer Einwirkung auch die Hydroxylgruppe 4 und damit der ganze Benzolring oxydiert wird.

Diese Schwierigkeit wird umgangen, wenn man das Eugenol in Isoeugenol überführt, welches die Doppelbindung an der richtigen Stelle hat.

Je mehr solche reaktive Gruppen vorkommen, desto mehr Komplikationen gibt es, desto mehr Wege gibt es aber auch, ihnen auszuweichen.

Je komplizierter eine Maschine oder eine Gitterbrücke konstruiert ist, desto verschiedenartiger kann man ihre Montierung vornehmen, in desto verschiedener Weise kann man die Einzelbestandteile zu größeren Aggregaten zusammensetzen und diese dann erst zum Ganzen vereinigen.

Genau so ist es bei der Synthese chemischer Stoffe.

(Im Vortrage wurden an der Hand verschiedenfarbiger Formeltafeln einige Synthesen des Indigo besprochen. Aus typographischen Gründen muß auf diese Ausführung an dieser Stelle verzichtet werden.)

Um Indigo aus Naphthalin darzustellen, sind fünf Prozesse nötig, bei denen vier Zwischenglieder auftreten.

Je größer die Zahl der synthetischen notwendigen Zwischenprozesse ist, desto komplizierter ist der Aufbau, und desto unökonomischer ist er.

So lange wir unsere Synthesen in dieser etappenmäßigen Weise vornehmen müssen, ist ein so langwieriger Aufbau in der Regel nur dann möglich, wenn der künstlich dargestellte Stoff einen hohen Wert repräsentiert. So ist denn wenig Aussicht vorhanden, daß die künstliche Darstellung des Traubenzuckers so bald fabrikmäßig vorgenommen wird, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß wir sobald Chinin künstlich darstellen werden, und in noch weiterer Ferne liegt die künstliche Darstellung der Eiweißstoffe.

Wenn heute das Eiweiß konstitutionell nach jeder Richtung schon bekannt wäre, und wenn alle Methoden zu seiner Darstellung schon vollständig durchgearbeitet wären, so könnte man Eiweiß darstellen; ich glaube, daß das Eiweiß eines Hühnereies aber viel kostspieliger wäre als die Diamanten in den Boutons einer großen Dame.

Und wenn wir nun schon einmal bei diesem Thema sind, so liegt der Wert der letzten Arbeiten Emil Fischers darin, daß sich herausgestellt hat, wir kennen heute schon den Anfang des langen Weges, der uns dereinst zum Eiweiß führen wird, und das größte Verdienst Fischers ist, daß er das Thema synthetisch und analytisch gleichzeitig in Angriff genommen und mit dem Glück, das immer mit dem Genie verbunden ist, so wie der Tunnelbauer von beiden Seiten glücklich am selben Punkte angekommen ist.

Das Bestreben aller Weltweisheit geht dahin, eine Weltformel zu finden, welche alles Bestehende aus Vergangenem erklärt und das Zukünftige voraussagt.

Die Zeit, in welcher die Formel gefunden worden ist, wird sich durch eine grenzenlose Langweile auszeichnen.

Ganz ebenso langweilig stelle ich mir die Chemie vor, wenn alle chemischen Erscheinungen durch physikalisch-chemische Formeln schon im vorhinein erledigt wären.

Es ist keine Aussicht vorhanden, daß diese Zeit, in welcher kein Unterrichtsministerium um bessere Institute mehr gedrängt zu werden brauchte, so bald anbricht.

Hiefür wird sicherlich die Chemie der sogenannten älteren Richtung sorgen und stets neue Erscheinungen finden.

Bei der Lösung dieser Probleme wird das, was wir heute als physikalische Chemie herauschneiden, immer mehr mit der älteren Lehre zusammenfließen, und es ist wohl keine vage Weissagung, wenn ich annehme, daß Gleichgewichtsbestimmungen und Geschwindigkeitsmessungen späterhin nicht seltener vorkommen werden als Konstitutionsbestimmungen.

Sollte ich Ihnen eine Vorstellung davon gemacht haben, daß die physikalische Chemie ohne Konstitutionslehre und Synthese ein Bau ohne Fundament wäre, und die Konstitutionslehre bei ihrer weiteren Entwicklung immer mehr physikalische Hilfsmittel anwenden wird, und daß dereinst vielleicht das zutrifft, was Ernst Mach einmal ausgesprochen hat, daß die Physik in der Chemie aufgeht, dann wäre ich von dem Erfolg meiner Auseinandersetzung reichlich befriedigt.

## Die Thermochemie.

Vortrag, gehalten am 10. Februar 1906 von Professor Dr. Jac. Henr. van't Hoff.

Ich möchte zunächst meinen besonderen Dank für die überaus freundliche und ehrende Einladung, hier das Wort zu ergreifen, zum Ausdruck bringen. Ich habe diese Einladung mit größter Freude begrüßt, nicht nur, weil sie mir Gelegenheit bot, zum erstenmal Wien zu besuchen, sondern auch, weil ich mich gern in den Dienst einer guten Sache stelle, und Ihre Sache ist ganz bestimmt eine vorzügliche, da es doch der Zweck dieses Zyklus von Vorträgen ist, die modernen Auffassungen auf dem Gebiete der Chemie den in der Technik Arbeitenden vorzulegen. Denn das ist doch sicher, daß sich die Technik nicht mehr schaden kann, als wenn sie nicht Schritt hält mit den neuesten Errungenschaften. Die chemische Technik ist dabei auf die Chemie natürlich in erster Linie angewiesen. Ich darf wohl hinzufügen, was Ihnen übrigens bekannt ist, daß allseitig anerkannt wird, daß der große Aufschwung der deutschen Industrie gerade dem innigen Zusammenwirken mit der Wissenschaft und deren letzten Errungenschaften zu danken ist. Ferner ist mir aber auch Ihr Kreis ein überaus sympathischer, und ich möchte dies persönliche Moment noch besonders hervorheben, weil ich ja auch als Techniker angefangen habe; ich habe das Polytechnikum absolviert und auch mein Diplom als technischer Ingenieur bekommen. Ich habe dann Zucker dargestellt, bin aber hernach vom Zucker in die Wissenschaft geraten. Nur ein Bedenken, das ich hatte, darf ich nicht verschweigen. Als mir Ihre Aufforderung zukam und Ihr Programm, bekam ich den Eindruck, daß dieser Zyklus vor allem im Zeichen der Energetik stehe. Das Bedenken kann ich jedoch beseitigen, wenn ich mich kurz äußere, wie ich zur Energetik stehe. Ich erkenne vollkommen den großen Wert an, welchen die Energetik, also die Anwendung der Thermodynamik auf die chemischen Probleme, für die Chemie hat, aber ich bin nicht der Meinung, daß die Energetik jetzt schon so viel geleistet hat, daß die Atomistik beiseite geschoben werden kann. Ich glaube vielmehr, daß noch der Schwerpunkt auf die Atomistik fällt — mag das vielleicht in der Zukunft anders werden. Auch wenn sich die Untersuchungen von Ramsay bestätigen und das Atom Radium schließlich zerfällt, wenn also die Annahme der Unveränderlichkeit der Atome eine unrichtige Auffassung sein würde, dann blieben doch die Atome Zentren, wo die Energie ihr Maximum oder Minimum hat, und mit diesen Zentren wird man bei jeder chemischen Betrachtung auch in Zukunft zu rechnen haben. Entschuldigen Sie diese paar einleitenden Worte.

Indem ich nunmehr auf meinen Vortrag übergehe, möchte ich Ihre Aufmerksamkeit auf das kleine Programm lenken, das ich mir zur Aufgabe gemacht habe. Ich habe es an die Tafel geschrieben:

1. Bestimmung der Wärmeentwicklung.
2. Berechnung der Wärmeentwicklung.
3. Wärmeentwicklung und Temperatur.
4. Wärmeentwicklung und Druck.
5. Wärmeentwicklung und Verwandtschaft. Motoren.

Sie haben nunmehr eine kleine Skizze vor sich und können gelegentlich beurteilen, wieviel noch von Ihrer Geduld verlangt wird.

### 1. Bestimmung der Wärmeentwicklung.

Wenn ich mit der Bestimmung der Wärmeentwicklung anfangen, so kann ich ganz kurz sein. Es ist allen bekannt, daß diese Wärmeentwicklung mit Hilfe des sogenannten Kalorimeters bestimmt wird, das ich hier nicht zu beschreiben brauche, weil es schließlich ein physikalisches Instrument ist. Das Kalorimeter ist wesentlich ein Gefäß mit Wasser, das durch irgendeinen Vorgang erwärmt wird, und ein Thermometer zeigt die Wärmeentwicklung an. Eine Schwierigkeit der kalorimetrischen Untersuchung auf chemischem Gebiete besteht aber darin, daß man eine chemische Reaktion nicht immer mit aller Ruhe und Sicherheit verfolgen kann, weil es mitunter auch gefährliche Reaktionen gibt, z. B. Explosionen. Für derartige Untersuchungen haben wir vielleicht einen der schönsten und genialst ausgedachten Apparate in der sogenannten „kalorimetrischen“ Bombe von Berthelot. Sie ist ein dickwandiges Gefäß, das in das Wasser des Kalorimeters eingetaucht wird, und in diesem Gefäß finden, wenn es sich um Explosionen handelt, dieselben statt. Die Wärme teilt sich durch die Gefäßwand dem Wasser mit, und das Thermometer zeigt die Menge derselben an. Es läßt sich also sehr einfach verfolgen, welche Wärme sich bei Explosionen oder Verbrennungen entwickelt. Ich nehme als einfachen Fall Schwefelkohlenstoff, eine Verbindung, die Ihnen allen, durch die Formel  $\text{CS}_2$ , zum Ausdruck gebracht, bekannt sein wird. Wenn in der Bombe Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff zusammengebracht werden und dann die Bombe geschlossen wird, so findet nach erfolgter Entzündung eine Reaktion, eine Verbrennung statt. Der Kohlenstoff verbrennt zu Kohlendioxyd, auch Kohlensäure genannt, der Schwefel verbrennt zu Schwefeldioxyd, auch schwefelige Säure genannt. Dem entspricht dann der bekannte Ausdruck  $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$ . Wenn ich weiß, wieviel Schwefelkohlenstoff ich eingebracht habe, dann lehrt eine einfache Rechnung, wieviel Wärme diese Reaktion liefert, wenn es sich z. B. um 1 g Schwefelkohlenstoff handelt.

So einfach das nun aussieht, so hat doch die weitere Verwendung dieser Daten ihre Schwierigkeit, weil es so viele Reaktionen gibt. Schwefelkohlenstoff kann verbrennen, andere Stoffe auch, andere Reaktionen sind unzählige möglich, und so wird man, wenn man das Resultat dieser kalorimetrischen Messungen an Hand der Reaktionen angeben wollte, eine ziemlich umfassende Enzyklopädie von Reaktionen und Wärmeentwicklungen erhalten. Kurz, so viele Reaktionen so viele Daten.

Nun läßt sich diese umfassende Enzyklopädie von kalorimetrischen Daten dadurch vereinfachen, daß man in Betracht zieht, daß eine Beziehung besteht zwischen der Wärme, welche eine solche Reaktion liefert, welche ich



kurz Reaktionswärme nenne, und der sogenannten Bildungswärme. Unter Bildungswärme versteht man die Wärme, welche man bekommt, falls eine Verbindung aus den Elementen entsteht. Diese Beziehung läßt sich derart entwickeln, daß man das, was schließlich geschieht, sich überlegt und den Schwefelkohlenstoff, dessen Kohlenstoff zu Kohlensäure und dessen Schwefel zu Schwefelsäure verbrennt, sich in Gedanken erst in Kohlenstoff und Schwefel zerlegen läßt:

$$\text{CS}_2 = \text{C} + 2\text{S}.$$

Man kann also den Vorgang in zwei Phasen sich stattfindend denken; zuerst wird Schwefelkohlenstoff gespalten, und dann verbrennen die Elemente, die Spaltungsprodukte. Nun sagt ein bekannter Satz von Hess: Ob ein Vorgang direkt oder indirekt stattfindet, so liefert er dennoch gleichviel Wärme, und es ist die Reaktionswärme mit der Bildungswärme in der Weise verbunden, daß sie gleich ist der Wärme, welche das Entstehen der Produkte erzeugt, minus der Wärme, welche das Entstehen der anfangs vorhandenen Stoffe erzeugen würde, denn diese werden vor der Reaktion erst gespalten; diese Bildungswärme muß man daher abziehen. Man kann dies auch kurz so ausdrücken, daß die Reaktionswärme gleich ist der Bildungswärme der Produkte weniger der Bildungswärme der ursprünglich vorhandenen Körper. Da vereinfacht sich auf einmal die Enzyklopädie mit all den Reaktionsdaten. Man braucht nicht für jede Reaktion eine Zahl anzugeben. Man braucht nur die Bildungswärmen. Früher war es, die Zahl der Reaktionen, welche zu berücksichtigen war, jetzt ist es einfach die Zahl der Verbindungen und für jede Verbindung hat man also die Bildungswärme zu bestimmen.

Ich habe einige derartige Zahlen angegeben, um sie nachher verwenden zu können. Man drückt diese Bildungswärme aus durch die Formel, z. B. beim Schwefelkohlenstoff:

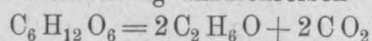
$$(\text{C. S}_2) = -19 \text{ Kal.}$$

Diese Darstellung sagt aus, daß bei der Bildung von Schwefelkohlenstoff 19 Kalorien absorbiert werden. Nur damit man weiß, daß es sich um Bildungswärme handelt, pflegt man die Atomzeichen durch einen Punkt, wie hier zu sehen ist, zu trennen und das Ganze einzuklammern. Nur ist, und das ist wesentlich, die Menge so gewählt, daß sie sich nicht bezieht, z. B. auf 1 kg, sondern auf dasjenige, was den Atomgewichten in Gramm entspricht. Also Kohlenstoff 12, Schwefel 32,  $12 + 64 = 76 \text{ g}$  Schwefelkohlenstoff. Bei deren Bildung werden 19 Kalorien absorbiert.

## 2. Berechnung der Wärmeentwicklung.

Ich will jetzt die Reaktionswärme beim Verbrennen des Schwefelkohlenstoffs berechnen. Ich habe dann zu summieren die Bildungswärmen von Kohlendioxyd und von schwefeliger Säure, also für Kohlendioxyd 94 und für Schwefeldioxyd 69,  $94 + 2 \cdot 69 - (-19) = 251$  Kalorien abzüglich der Bildungswärme von Schwefelkohlenstoff.

Der große Vorteil dieser Berechnung liegt nicht nur darin, daß die Zahl der Daten verhältnismäßig klein wird, und daß man doch alles damit machen kann, sondern daß man jetzt auch die Wärmeentwicklung von Reaktionen ermitteln kann, die sich im Kalorimeter nicht direkt thermisch verfolgen lassen, z. B. jene der Gärung. Bei der Gärung des Traubenzuckers verwandelt sich derselbe in Alkohol und Kohlensäure. Sie findet dermaßen langsam statt, daß im Kalorimeter bei gewöhnlichem Arbeiten Unsicherheit entsteht. Allerdings ist es in letzter Zeit möglich gewesen, auch diese Reaktion mit der größten Sorgfalt direkt zu messen, aber mit den Zahlen der Tabelle hat man die Sache sofort. Man hat nur die Gleichung anzuschreiben



und die Zahlen der Tabelle zu benutzen. Die Bildungswärme von Zucker 303, von Alkohol 69, von Kohlendioxyd 94, also in geeigneter Weise addiert und dann vermindert um

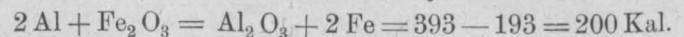
die Bildungswärme des Zuckers, bekommt man die Wärme, welche eine Gärung entwickelt.

## 3. Wärmeentwicklung und Temperatur.

Ich schreite weiter und möchte kurz erörtern, wie diese kalorimetrischen Daten zur Vorausberechnung von ganz anderen Dingen verwendet werden können. In erster Linie lassen sie sich zur Vorausberechnung von Temperaturen verwenden, welche bei Reaktionen entstehen. Ich führe als Beispiel den von Dr. Goldschmidt in Essen in den Handel gebrachten sogenannten Thermit an, eine Mischung von Aluminium und Eisenoxyd. Wird die Mischung angezündet, so entwickelt sich eine derartige Wärme, es wird eine derartig hohe Temperatur erzeugt, daß man Eisen sehr leicht zum Schmelzen bringen, Eisen schweißen kann u. s. w.

Vielleicht interessiert es Sie, daß eine letzte Anwendung, die jetzt von Dr. Goldschmidt versucht wird, möglicherweise auch der österreichischen Armee zugute kommen kann. Es scheint nämlich nahezu gelungen zu sein, den Soldaten mit einer Büchse mit kleinen Patronen von Thermit zu versehen. Um 1 kg Wasser zum Kochen zu erhitzen, braucht man nur eine winzige Menge von Thermit, die an Gewicht nicht in Rechnung fällt, und so wäre in dieser Weise das Militär imstande, durch einfache Anzündung dieser kleinen Thermitmenge sofort ein warmes Essen zu bekommen. Ich knüpfe daran die Frage nach der Bestimmung dieser Temperatur.

Das Prinzip ist sehr einfach; wenn man sich denkt, daß z. B. in der Bombe dieser Thermit zum Entzünden gebracht wird, und daß er seine Wärme an das Wasser oder Eis des Kalorimeters abgibt. Bleibt die Temperatur vollständig konstant, wie im Eiskalorimeter, dann hat eine Umwandlung stattgefunden ohne Temperaturänderung. Man weiß, wieviel Wärme abgegeben ist, und nun kann man rechnerisch diese Wärme dem Produkte, das in der Bombe ist, mitteilen und sehen, wie warm dasselbe dadurch wohl werden muß. Die Rechnung ist einfach: ich darf sie wohl hier vorführen. Bei dieser Reaktion handelt es sich um Aluminium und Eisenoxyd



Das Aluminium verdrängt das Eisen: es entsteht Aluminiumoxyd statt Eisenoxyd, und das Eisen wird frei. Da hat man nach dem anfangs entwickelten Prinzip eine Wärme, welche der Differenz der Bildungswärmen entspricht. 200 Kal. bekommt man also, falls das rechts in der Formel befindliche in Gramm sich bildet. Wie warm wird wohl diese Mischung, wenn man derselben 200 Kal. gibt?

Da kann man annäherungsweise den Satz anwenden, der die Namen von Dulong und Petit trägt und aussagt, daß um 1 g Atom, d. i. soviel Eisen, als durch das Zeichen Fe angegeben wird, um einen Grad zu erhitzen, 0.006 Kal. angenähert nötig sind. Auch für Elemente in gebundenem Zustande gilt dies so ziemlich. Nun entstehen 2 g Atome Aluminium, 3 g Atome Sauerstoff, 2 g Atome Eisen, zusammen 7 g, also  $7 \times 0.006$  wären pro Grad nötig = 0.042. Dann hat man zu dividieren 0.042 in 200 — auf ein paar Grad kommt es nicht an — das wären rund  $20.000 : 4 = 5000$ ; das gibt also eine Temperatur von 5000 Grad.

An diese Temperaturberechnung knüpfen sich jetzt mehrere, ebenfalls durch Berechnung erzielbare Faktoren. Die Temperatur bedingt nämlich bei einem Leuchtkörper die Intensität des Lichtes, die von diesem ausgestrahlt wird. Bekanntlich steigt mit der Temperatur diese Intensität in sehr starkem Maße an, ungefähr, wie ich glaube, um die vierte Potenz der absoluten Temperatur. Daraus ersieht man, wieviel Wert es hat, daß dem Leuchtkörper eine möglichst hohe Temperatur mitgeteilt wird, und daran läßt sich eine

einfache Anwendung auch an Hand der Tabelle knüpfen. Sie alle kennen die hohe Leuchtkraft des Azetylens bei dessen Verbrennung, während andere Kohlenwasserstoffe — Azetylen ist bekanntlich ein Kohlenwasserstoff — diese Lichtintensität bei der Verbrennung bei weitem nicht erreichen können. Nun, das ist eine sehr einfache Sache. Azetylen hat eine Bildungswärme, die nicht nur sehr klein, sondern sogar negativ ist, und es steht in dieser Beziehung unter den Kohlenwasserstoffen an einer ganz exzeptionellen Stelle. Das sagt folgendes aus: Bei der Verbrennung wird das Azetylen in seine Elemente getrennt. Dabei bekommt man sozusagen extra, durch die Spaltung des Azetylens, 58 Kalorien, während bei der Verbrennung anderer Kohlenwasserstoffe meistens umgekehrt durch das Auseinandertrennen von Wasserstoff und Kohlenstoff Wärme verbraucht wird.

#### 4. Wärmeentwicklung und Druck.

Ein paar Worte möchte ich bemerken über den Druck, welchen Reaktionen entwickeln können. Der Druck hängt mit der Wärmeentwicklung derart einfach zusammen, daß ich diese Beziehung auch erwähnen möchte. Ich will im voraus den Apparat in Projektion zeigen, welcher Bunsen zur Messung von derartigen Druckwerten geeignet hat. (Erstes Lichtbild.)\*

Nehmen wir als speziellen Fall an, daß eine Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff zum Explodieren gebracht wird. Diese Mischung befindet sich in dem Gefäß, das etwa wie ein Probierröhrchen aussieht, aber dickwandig ist, denn es muß dem Druck bei der Explosion widerstehen können. Oben ist das Gefäß durch einen frei aufliegenden Deckel abgeschlossen, der hermetisch schließt, aber nur befestigt ist durch den Druck, welchen eine Hebelvorrichtung ausübt. Hier ist (auf dem Lichtbild zeigend) der Drehpunkt dieses Hebels; da ist der Arm und das Gewicht. Oberhalb des Deckels ist Wasser angebracht. Jetzt muß eine Reihe von Versuchen gemacht werden, zunächst unter genügendem Überdruck; nichts wird dann bei Explosion gehört. Allmählich wird bei sukzessiven Versuchen der Druck auf dem Deckel etwas kleiner genommen. Dann wird schließlich im Augenblicke der Explosion der Deckel aufgehoben, das Wasser herausgeschleudert und ein Knall gehört werden. Das alles zeigt an, daß der Druck auf den Deckel nicht so groß war wie der Explosionsdruck. So läßt sich ein Grenzdruck ermitteln, der gerade den Explosionsdruck im Gleichgewicht hält. Dann kann in bekannter Weise dieser Druck berechnet werden, und so stellt sich heraus, daß die Explosion der Mischung Kohlenoxyd und Sauerstoff, im richtigen Verhältnis, 11 Atmosphären entwickelt.

Nun läßt sich dies Resultat auch rechnerisch erhalten, und darauf möchte ich an Hand der kalorimetrischen Angaben hinweisen. Man verfährt bei der Rechnung so, daß man in Gedanken das Gas sich frei unter Einfluß der Verwandlung und der Temperaturerhöhung ausdehnen läßt. Diese Ausdehnung beruht ja auf zwei Faktoren: Man kann sich denken, daß die Umwandlung stattfindet, ohne daß dabei Wärme entwickelt wird. Dann findet eine gewisse Volumsänderung statt, und das Volumen, das anfangs ein war, wird, den Temperaturanstieg noch nicht mitgerechnet,  $V$ , und dann kann der Temperaturanstieg mit in Rechnung gezogen werden. Sie haben soeben gesehen, wie man die Temperatur berechnet. Dann haben wir die Gasgesetze, welche das Volumen  $V_t$  bei der Temperatur  $t$  angeben. Bei der Temperatur, welche die Explosion erzeugt, wird der Ausdruck:  $V(1 + \alpha t)$ , falls die Anfangstemperatur  $0^\circ$  war.

Wenn man nun eine Volumsvergrößerung unmöglich macht, dann wird der Druck entsprechend ansteigen. Die

Rechnung ergibt, daß das Volum etwa auf das 11fache ansteigen würde. Verhindert man diesen Anstieg, dann kommt die gefundene Zahl von 11 Atmosphären in dieser einfachen Weise zutage. So viel über die ersten vier Themen, und so komme ich jetzt zur letzten Frage: Die Beziehung zwischen Wärmeentwicklung und Verwandtschaft und zu den Motoren.

#### 5. Wärmeentwicklung und Verwandtschaft. Motoren.

Mit Rücksicht darauf, was schließlich ein auf chemischer Verwandtschaft basierter Motor leisten kann, muß ich etwas aus der Geschichte der Chemie hervorheben und erwähnen, daß im Laufe der Zeit zwei ganz verschiedene Auffassungen über die Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung und Verwandtschaft sich Geltung zu verschaffen versucht haben.

Die erste Auffassung war sehr einfach und wurde besonders von Berthelot betont und unter dem Namen Principe du travail maximum (also Prinzip der größten Arbeit) in die Welt geschickt. Diese sehr einfache Auffassung enthält, daß die Verwandtschaft ihr Maß in der entwickelten Wärme findet. Da würden also die Zahlen, die Sie in der Tabelle haben, einer zweiten Deutung möglich sein. Sie wären nach Berthelot auch für die Verwandtschaft maßgebend.

Daraus ging nun eine sehr einfache Schlußfolgerung hervor. Wenn die Wärmeentwicklung das Maß der Verwandtschaft ist, so kann, indem eine Reaktion nur dann stattfinden kann, wenn eine Verwandtschaft im Spiele ist, eine solche Reaktion nur dann stattfinden, wenn eine Wärmeentwicklung möglich ist. Das stimmt nun im großen und ganzen. Die geläufigen Reaktionen, die ich erwähnt habe, sind alle von Wärmeentwicklungen begleitet. Eine zeitlang ging das auch gut, weil es so selbstverständlich schien und sich auch mit den meisten Tatsachen deckte. Aber im Laufe der sechziger, siebziger Jahre tauchten doch Bedenken auf, und einige sind Ihnen ja bekannt: die chemischen Reaktionen, welche benützt werden, um Kälte zu erzeugen. Sie wissen, daß man bei einer Kälteerzeugung Salzsäure auf Glaubersalz einwirken läßt. Dabei bilden sich Schwefelsäure und Chlornatrium, also eine chemische Reaktion, die aber keine Wärme entwickelt, denn sonst würde es eben keine Kältemischung sein. Um diese Tatsachen versuchte man herumzukommen und speziell Berthelot, aber da haben sich mehr und mehr Tatsachen angehäuft, die doch schließlich die meisten stutzig machten, und ich will hier eine Reaktionsgruppe erwähnen, die meiner Meinung nach am deutlichsten zeigt, daß der Zusammenhang zwischen Wärmeentwicklung und Reaktionsgang durchaus nicht als Gesetz aufzufassen ist.

Da habe ich dann Ihre Aufmerksamkeit zu lenken auf die allereinfachsten Reaktionen, die es schließlich gibt, und ich will an einen Fall aus der Ingenieurspraxis anknüpfen. Es dürfte den technischen Chemikern bekannt sein, daß das Metall Zinn unter Umständen angegriffen werden kann. Ich möchte vorzeigen, wie das Zinn durch diesen Angriff affiziert wird. (Zweites Bild.) Das ist also ein Stück Bankzinn. Es sieht die hier wahrnehmbare Veränderung wie eine Krankheit aus, und sie wurde auch von einem meiner Schüler, der die Sache näher verfolgt hat, von Prof. Cohen, als Zinnpest bezeichnet. Der ganze Block bekommt anfangs stellenweise Angriffsandeutungen, die sich ausdehnen, und schließlich geht er ganz zugrunde, zerbröckelt. Bei Orgelpfeifen in Kirchen ist diese Verwandlung öfters die Ursache des gänzlichen Verfalles.

Nun hat es sich, durch die Untersuchungen des genannten Forschers insbesondere, gezeigt, daß eine chemische Reaktion vor sich geht, aber eine überaus einfache: das Zinn wird nicht oxydiert, sondern es verwandelt sich in eine andere Modifikation, die man auch als graues Zinn be-

\*) Abbildung aus dem Werke: „Vorlesungen über theor. und phys. Chemie“. Von J. H. van't Hoff. 1. Heft, „Chem. Dynamik“, 1898, S. 248.



zeichnet, und da ist es nun wichtig, daß das Stattfinden der Reaktion an eine bestimmte Temperatur, nämlich unterhalb 10 Grad, gebunden ist. Oberhalb 10 Grad geht das Umgekehrte vor sich. Wenn man ein angegriffenes Stück — das war schon früher bekannt — in kochendes Wasser bringt, dann wird es wieder gewöhnliches Zinn. Das ist eine sehr einfache Reaktion, die meistens kaum als chemische betrachtet wird, aber daneben kann ich andere stellen, die dasselbe Charakteristische haben, daß sie nämlich beim Überschreiten einer gewissen Temperaturgrenze im entgegengesetzten Sinne vor sich gehen.

Zinn in seiner erwähnten Verwandlung ist an eine Temperaturgrenze von 10 Grad gebunden; Glaubersalz, das Sie alle als Hydrat des schwefelsauren Natrons kennen, erleidet ganz in derselben Weise bei einer Temperatur von 32 Grad eine Veränderung, aber diese geht viel tiefer. Da wird Glaubersalz ( $\text{SO}_4 \text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) verwandelt in  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  und  $10 \text{H}_2\text{O}$ . Das Kristallwasser wird frei. Es findet also eine förmliche Spaltung statt, und das Glaubersalz wird unterhalb 32° wieder regeneriert.

Ich will nicht ermüden, aber ich möchte noch einen komplizierten Fall anführen. Eine ganz eigentümliche entsprechende Erscheinung zeigt sich bei Doppelverbindungen von Kupfer- und Kalziumazetat. Da haben wir zwei Salze, die zu einem Salz gebunden sind, ein Doppelsalz: Kupferazetat als das eine, Kalziumazetat als das andere. Hier findet oberhalb 76 Grad eine Spaltung statt, die viel tiefer geht. Das Doppelsalz verwandelt sich in zwei Einzelsalze.

Ich könnte noch die doppelte Zersetzung hinzufügen, und ich will dies kurz tun. Wenn Chlorkalium und Glaubersalz oberhalb 4 Grad erwärmt werden, dann verwandelt sich Chlorkalium in Chlornatrium und schwefelsaures Natron in schwefelsaures Kali, was schon einer mehr verwickelten chemischen Reaktion entspricht. Wesentlich ist nun aber, daß, wie verwickelt auch alle diese Verwandlungen sind, dieselben schließlich dem einfachen Typus des Schmelzens und Erstarrens entsprechen. Da haben Sie ganz dasselbe; da verwandelt sich Eis in Wasser und umgekehrt beim Überschreiten von 0 Grad.

Das sind nun meiner Ansicht nach die für den Satz der größten Arbeit lehrreichsten Fälle. Die Reaktionen können je nach der Temperatur in dem einen oder anderen Sinne stattfinden, und dann ist offenbar einer der beiden im Gegensatz zum Berthelotschen Prinzip, und von dem Augenblicke an, wo diese Reaktionen näher bekannt waren, wurde das Prinzip in seiner alten Form unhaltbar. Seitdem ist die Form dieses Prinzips abgeändert, oder vielmehr dieses Prinzip ist durch ein, wie mir scheint, vollkommen richtiges ersetzt worden. Dann muß von den Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie die Rede sein, aber ich will dies nicht umständlich machen.

Es gibt zwei derartige Sätze, die Ihnen allen bekannt sind. Der eine betrifft das Prinzip der Erhaltung der Energie, welcher aussagt, daß die Energie in der Form geändert aber nicht vermehrt oder vermindert werden kann. Diesem ersten Hauptsatze lag auch schließlich die Berthelotsche Auffassung zugrunde. Berthelot nimmt an, daß die Wärme ein Ersatz der Verwandtschaft, eine Äußerung derselben in anderer Form ist. Der Satz von der Erhaltung der Energie sagt dann aus, daß beide gleich sein müssen. Beim Fehlschlagen dieser Behauptung ist der zweite Hauptsatz zu Hilfe gekommen. Ich will durchaus nicht hier mit langen Ausführungen kommen, aber nur die, wie mir scheint, einfachste Fassung geben, in die dieser zweite Hauptsatz gebracht werden kann. Man kann diesen so formulieren, daß er fast selbstverständlich klingt, und dann lautet er so:

Jeder Naturvorgang hat einen Drang, stattzufinden. Dieser Drang ist ein ganz bestimmter, und er wird gemessen, wenn man bestimmt, wie viel Arbeit man aus dem Vorgang herausbekommen kann, und das letztere geschieht, indem

man den Vorgang zu verhindern sucht. Ist er z. B. von einer Volumsänderung oder -Vermehrung begleitet, dann kann man ihn durch Druck zurückzuhalten versuchen, und wenn man schließlich den Druck so groß gemacht hat, daß es noch eben geht, dann leistet der Arbeitsvorgang so viel Arbeit, als er nur leisten kann, denn wenn der Druck größer gemacht wird, dann findet der Vorgang nicht mehr statt.

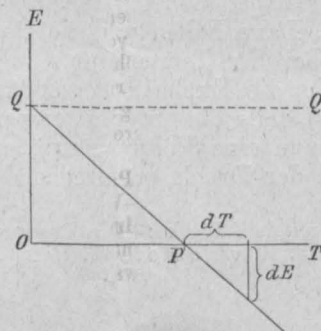
Das Bestehen dieses bestimmten Dranges bei einem Naturvorgang, welcher gemessen werden kann durch die Arbeit, welche der Vorgang leisten kann, das gibt ein neues Mittel zur Verknüpfung von Wärme und Verwandtschaft. Für die zuletzt erwähnten Reaktionen ist dies am einfachsten, denn diese Fälle sind verknüpft mit der Schmelzung, und für die Schmelzungserscheinungen geht aus dem zweiten Hauptsatz eine Beziehung hervor, die Ihnen bekannt ist als die Clapeyron'sche Beziehung, welche auch schon von meinem Kollegen Baron von Jüptner hier mitgeteilt wurde. Ich darf diese Beziehung also an die Tafel schreiben. Wenn ich das mit den Buchstaben, die Baron von Jüptner benützte, tue,

dann ist:  $-\frac{Q}{T} dT = A(v_2 - v_1) dp$ . Was diese verschiede-

nen Buchstaben bedeuten, brauche ich kaum zu erwähnen.  $Q$  ist die Wärme, welche die Reaktion begleitet, also im Falle des Schmelzens die latente Schmelzwärme. Beim Zinnzerfall ist es die Umwandlungswärme von Zinn von einer Modifikation in die andere.  $T$  ist die absolute Temperatur,  $A$  das Arbeitsäquivalent,  $v_2 - v_1$  die Volumszunahme bei der Verwandlung; und  $dp$ , darauf kommt es jetzt an, ist der Druck, welcher einen derartigen Punkt, Schmelzpunkt oder, wie er in den chemischen Fällen genannt wird, Umwandlungspunkt, um  $dT$  verschiebt. Die Schmelzpunkte werden bekanntlich durch den Druck verschoben. Eis schmilzt bei Druck unterhalb 0°. Nun kann man dieser Gleichung eine viel einfachere Fassung geben, und das möchte ich hier zum Schlusse bringen. Nämlich  $A(v_2 - v_1) dp$ ; was bedeutet dieser Ausdruck? ( $v_2 - v_1$ ) ist die Volumszunahme, welche die Verwandlung oder Schmelzung begleitet, und wenn wir uns denken, daß sie bei einer Temperatur stattfindet, die um  $dT$  entfernt ist von der eigentlichen Umwandlungstemperatur, dann kann die Umwandlung einen Druck besiegen:  $dp$ . Wenn man also bei der Temperatur, welche um  $dT$  von  $T$  verschieden ist, aus der Reaktion herausholt, was sie an Arbeit leisten kann, indem man den Gegendruck so hoch als möglich aufführt, das ist bis zu  $dp$ , so ist  $A(v_2 - v_1) dp$  die bei dem Vorgang geleistete Arbeit in Kalorien. Nennen wir dieselbe  $dE$ , dann bekommt man auf einmal die obige Formel viel einfacher gestaltet,

indem dann  $-\frac{Q}{T} dT = dE$  gesetzt werden kann. Oder man kann auch nehmen:  $-\frac{Q}{T} = \frac{dE}{dT}$ . Nun vereinfacht

sich die Formel wiederum, wenn angenommen wird, daß sich  $Q$  mit der Temperatur nicht ändert. Es gibt Fälle, wo diese Annahme zutrifft. Dann wird die ganze Clapeyron'sche Beziehung durch eine graphische Darstellung mit Temperaturen als Abszissen und den Arbeiten der Verwandtschaft, beziehungsweise der Wärmegröße als Ordinaten wiedergegeben, die ich Ihnen jetzt zeigen will. Die Temperatur  $P$  entspricht dem Schmelz- oder Umwandlungspunkt. Die Werte  $dT$  sind von diesem Punkte zu messen.



Nunmehr zeigt sich in einfacherer Weise die Beziehung, welche zwischen Verwandtschaft und Wärmeentwicklung besteht. Die Linie, welche  $Q$  und  $P$  (die Wärmegröße und den Schmelz- oder Umwandlungspunkt) verbindet, bringt die Neigung zum Stattfinden zum Ausdruck. Letztere ist beim Schmelzpunkt oder bei der Umwandlungstemperatur 0. Sie kehrt oberhalb des Schmelzpunkts um, und ihr Zeichen entspricht der Neigung des Stattfindens. Die Wärmeentwicklung selbst, welche durch die horizontale Linie dargestellt ist, bleibt konstant. So kommt eine einfache Beziehung heraus und damit Schluß: Das Berthelot'sche Prinzip, der Zusammenfall von Wärme und Arbeit der Verwandtschaft ist gültig beim absoluten Nullpunkt, aber wenn man sich von diesem entfernt, dann tritt eine Divergenz ein.

Ich habe nur noch diese kleine Bemerkung beizufügen, daß jetzt auch die Gültigkeit des Berthelot'schen Prinzips, die annähernde Gültigkeit bei unserer Erdtemperatur, die ziemlich tief ist, seine Erklärung findet. Wir sind oberhalb des absoluten Nullpunktes nur ein paar hundert Grad. Wir sind schon im Gebiet, wo die Verwandtschaft und die Wärme fast zusammenfallen, aber nicht ganz.

So ist auch die Arbeit, welche auf chemische Vorgänge, Verbrennung, beruhende Motoren erzeugen können, nicht weit von der Reaktionswärme entfernt, fällt damit jedoch nicht zusammen. Ich möchte in einem speziellen Fall an Zahlen zeigen, wie weit man bei derartigen Motoren von der Gültigkeit des Berthelot'schen Prinzips entfernt ist, und nur sagen, daß man die Verwandtschaft bei einer Verbrennungserscheinung in verschiedener Weise messen kann. In dem Falle Knallgas geht aus dieser Messung hervor, daß die Bildung von Wasser,  $H_2O$ , als Verwandtschaftsarbeit erzeugen kann: 55 Kalorien pro 18 g, und nun können wir sofort vergleichen: Die Wärmeentwicklung ist 58. Also in einem Motor, der mit Knallgas arbeitet und es

vollkommen ausnützt, kann man von den 58 Kalorien 55 als Nutzeffekt, aber nicht mehr als diese, erhalten. Für eine annähernde Berechnung ist also bei solchen Motoren die einfache Anwendung der kalorimetrischen Daten ziemlich zulässig.

Das ist das Wesentliche, was ich hier vorbringen wollte. Ich will nicht schließen, ohne vermutungsweise zu äußern, daß Sie sich vielleicht meinen Vortrag etwas anders gedacht, vielleicht etwas anders gewünscht hätten. Von mehreren Seiten habe ich den Eindruck bekommen, daß es hier wünschenswert sei, Propaganda für die Anwendung der Wissenschaft zu machen. Nun muß ich sagen, wie schön auch das Propagandamachen ist, so liegt es sehr wenig in meiner Natur. Ich stelle mich zu dieser Sache mehr so: Der Mann der Wissenschaft hat seine neuen Wege zu suchen, seine neuen Tatsachen zu finden, seine Beziehungen, womöglich seine Gesetze, aber da hört dann auch so ziemlich sein Arbeitsgebiet auf. Ich bin nicht von denen, die nun zu einem Techniker sagen würden: „Sie müssen die Clapeyron'schen Gleichungen anwenden, sonst geht Ihre Fabrik zugrunde.“ Ich denke mir, das, was man gefunden hat, soll man in eine möglichst durchsichtige Form bringen, und dann kann man vielleicht noch diese Konzession machen, daß, wenn es auf eines herauskommt, man das Gebiet der Untersuchungen ebenso gut auf einen Fall verlegen kann, welcher der Technik nahesteht, als auf einen, der dieser ganz fremd ist. Das habe ich auch getan. Ich habe mich zehn Jahre lang regelmäßig mit Untersuchungen beschäftigt, die der Kaliindustrie nahestehen, und ich kann als erfreuliches Resultat mitteilen, daß von jetzt an auch ein „Kalitag“ stattfinden wird, der regelmäßig die Kaliinteressenten versammeln will und wird, und wo dann auch die modernen Auffassungen eine ganz erfreuliche Anerkennung schon gefunden haben, wie in Hannover. Das ist sehr schön. Aber, sonst denke ich mir: „Haste nie und raste nie, sonst haste die Neurasthenie!“ Es ist schließlich doch die Zeit, die alles lehrt, und nicht der Professor!



## Die Photochemie.

Vortrag, gehalten am 2. April 1906 von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder.

Licht ist eine Wellenbewegung des Äthers, eine besondere Form von strahlender Energie, zu welcher auch Strahlen elektrischer Energie, Wärmestrahlen u. s. w. gerechnet werden.

Da Licht eine Art von Energie ist, so gilt für dasselbe auch der Satz von der Erhaltung der Energie, welchen van 't Hoff in diesem Vortragszyklus erwähnt hat, „daß die Energie sich zwar der Form nach, nicht aber der Menge nach verändern kann“. Die Lichtenergie kann also in andere Formen von Energie übergeführt werden, z. B. beim Bestrahlen von Ruß in Wärme, wobei Licht absorbiert wird.

Mitunter kann aber Licht auch chemische Prozesse beeinflussen, wobei gleichfalls Licht absorbiert und zur Auslösung, Beschleunigung oder Durchführung eines chemischen Prozesses verbraucht wird.

Die thermische und photochemische Wirkung des Lichtes läuft nebeneinander und kann auseinander gehalten werden, z. B. wird Fehlingsche Lösung (Alkali-Kupfertartrat-Lösung) vom Spektrum so beeinflusst, daß chemische Reduktionen zu Kupferoxydul im ultravioletten Teile herbeigeführt werden, im roten aber Wärmewirkung. Dagegen wird Cyanin, ein lichtunechter blauer Chinolinfarbstoff, im roten und gelben Teil des Spektrums, wo er Licht absorbiert, energisch gebleicht, und es fällt thermische Absorption und photochemische Wirkung auf denselben Spektralbezirk.

Die Absorption des Lichtes und Umwandlung in andere Energieformen hängt also von der Wellenlänge des Lichtes ab.

Das Licht kann verschiedene Arten von chemischen Reaktionen beeinflussen.

Es kann allotropische Änderungen verursachen, z. B. bleibende Modifikationsänderung von gelbem in roten Phosphor.

Die elektrische Leitfähigkeit des Selen wird beim Belichten erhöht. Dies spielt eine große Rolle in der Lichttelegraphie. Nur gewisse Modifikationen des Selen sind lichtempfindlich. Hört die Belichtung auf, so wird der alte große Leitwiderstand von selbst wieder hergestellt. Es tritt wahrscheinlich temporäre Dissoziation oder Ionisierung der Selenmolekel auf.

Während beim Belichten des Selen sehr verwickelte, zum Teil noch nicht ganz sichergestellte Vorgänge auftreten, liegt dies beim Sauerstoff einfacher.

Ozon entsteht aus Sauerstoff nicht immer durch elektrische Entladung, sondern auch durch ultraviolettes Licht, wobei ein gewisser Gleichgewichtszustand zwischen  $O_2$  und  $O_3$  eintritt. Wird feuchte atmosphärische Luft von ultraviolettem Sonnenlicht durchstrahlt, so bilden sich Ozon und sogenannte Nebelkerne, indem wahrscheinlich freie Gasionen entstehen, welche zur Erklärung der meteorologischen Nebelbildung wichtig geworden sind. Hierbei wird der Energieinhalt des Sauerstoffes vergrößert und dabei die Anzahl der Atome im Moleküle von zwei auf drei vermehrt,

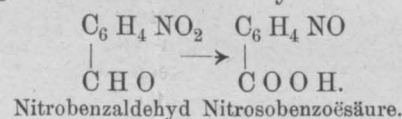
es findet also gewissermaßen eine Polymerisation statt. Die Photopolymerisation ist namentlich für die organische Chemie wichtig geworden, so z. B. werden Zimtsäure, Styrol, viele Kohlenwasserstoffe im Lichte polymerisiert, eine Lösung von Anthrazen in Anisol (Siedepunkt  $152^\circ C$ ), trübt sich am Lichte unter Ausscheidung von unlöslichem Dianthrazen:



Es tritt allmählich ein Gleichgewichtszustand ein, den Luther genau untersuchte. Nach dem Aufhören der Belichtung bildet sich allmählich wieder Anthrazen zurück. Das hierbei sich einstellende photochemische Gleichgewicht ist verschieden von den Dunkelgleichgewichten.

Damit Dunkelgleichgewicht unverändert bestehen bleibt, ist kein dauernder Aufwand an Energie erforderlich, vorausgesetzt, daß alle Energieverluste nach außen vermieden sind. Anders ist es bei den photochemischen Gleichgewichten. Hier muß dauernd Licht zustrahlen, damit der Zustand keine Änderung erleidet. Sobald wir den Lichtzutritt hemmen, kehrt unser Gemenge allmählich unaufhaltbar wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Die Aufrechterhaltung eines derartigen Dauerzustandes ist also kausal mit einem dauernden Verbrauch der einstrahlenden Lichtenergie verknüpft.

Als Photoisomerisation gibt Ciamiccian die Umwandlung des Nitrobenzaldehydes in Nitrosobenzoösäure an:

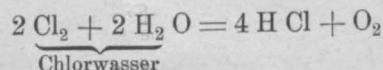


Solche Photoisomerisationen sind in größerer Zahl durch die Untersuchungen von Ciamiccian und Silber u. a. bekannt gemacht worden.

Das Licht bewirkt häufig Reduktion und Oxydation. Kaliumbichromat auf Papier oder gemischt mit Leim gibt beim Belichten Chromdioxyd, indem die Tendenz herrscht, daß Chromsäure zu Chromdioxyd oder Chromichromat reduziert wird, welches braun ist und Gelatine gerbt, jedoch beim Waschen mit Wasser allmählich Chromsäure abgibt und basische Chromichromate bildet.

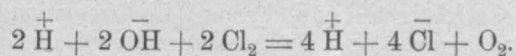
Dieser Prozeß geht auch im Finstern vor sich, braucht aber monate- oder wochenlang. Das Licht beschleunigt den Prozeß gleichsam als Katalysator.

Viele photochemische Reaktionen sind Ionenreaktionen; z. B. die Zersetzung von wässriger Jodwasserstoffsäure, Chlorwasser u. s. w. am Lichte. Chlorwasser gibt im Lichte Salzsäure und Sauerstoff als Hauptzersetzungprodukte:



oder, als Ionengleichung geschrieben,





Es findet also unter dem Einflusse des Lichtes eine Übertragung der elektrischen Ladungen in elektrolytisch dissoziierten Körpern statt.

Auch die große Lichtempfindlichkeit der Gemische von Ferri- oder Merkurisalzen mit Oxalsäure gehört hieher. Gemische konzentrierter Lösungen von Quecksilberchlorid und Oxalsäure geben belichtet Ausscheidungen von Quecksilberchlorür, während die Oxalsäure zu Kohlensäure oxydiert wird. Die Lichtempfindlichkeit der Ferrioxalate, welche in der Lichtpauserei und im Platindrucke eine so große Rolle spielt, zählt gleichfalls zu dieser Art.

Das Licht beschleunigt ferner in vielen Fällen die Oxydation von Fetten, Harzen, ätherischen Ölen, unedlen Metallen u. s. w.

Besonders charakteristisch ist die Oxydation der Leukobasen von Farbstoffen (Groß, König) durch Belichtung, was folgendes Experiment deutlich beweist: wird wässrige Rhodaminlösung mit Essigsäure und Zinkstaub zur farblosen Leukobase reduziert, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kollodium gemischt und auf Papier aufgetragen und dieses nun elektrischem Bogenlichte ausgesetzt, so wird die farblose Leukobase rasch gerötet. Es wirkt komplementäres Licht.

Es ist bemerkenswert, daß bei der ältesten photochemischen Reaktion, welche man in der Geschichte kennt, nämlich bei der Entstehung des Purpurfarbstoffes aus dem gelblichen Saft der Purpurschnecke, das Licht eine ähnliche Rolle spielt, indem die Bildung des Purpurfarbstoffes durch Licht begünstigt wird. De Lacaze stellte in der Mitte des vorigen Jahrhunderts mit Hilfe dieses Farbstoffes Photographien auf Zeugen her. (Reproduktionen von diesen Bildern werden vorgezeigt.)

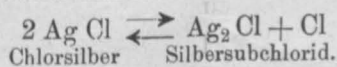
Der Asphalt wird durch Oxydation im Lichte unlöslich (Verwendung in der Zinkätzung u. s. w.; es wird ein Asphaltbild auf Zink gezeigt).

Holzschliff bräunt sich im Lichte; man kann so Photographien auf Holzschliffdeckel oder ordinärem Schreibpapier herstellen (braun auf hellem Grund), hiebei wirkt violettes und ultraviolettes Licht besonders stark (Vorzeigen von solchen Bildern auf Holzschliff und Schreibpapier).

Eine 20%ige Jodoform-Chloroformlösung (Hardy & Willcocksche Lösung) scheidet bei Sauerstoffzutritt Jod im Lichte aus; dieselbe reagiert ganz analog gegen Licht-, Wärme-, Röntgen- und Becquerelstrahlen. Diese Reaktion wird von Dr. Leopold Freund in Wien als chemisches Maß für die Intensität der Röntgenbestrahlung in der Röntgentherapie benützt. Bei diesem Prozesse bewirkt die Photo-Oxydation Dunkelfärbung — viel häufiger aber als diese und die Restituierung von Farben (s. oben Leukobasen) sind Ausbleichphänomene (Vorzeigen von Proben auf Lichtechtheit von Farbstoffen, die Prof. Valenta anstellte und von Ausbleichbildern von Neuhauf, Worel und Szczezanik). Photochromien auf Silberchlorid (Papierbilder) entstehen nach dem Prinzip des Ausbleichverfahrens (Wiener), (Vorzeigen von Chlorsilber-Photochromien von Seebeck und Verress), während Lippmanns Photochromie durch Interferenzerscheinungen (Scheinfarben) zustande kommt.

Gehen wir nun zum bekannten photographischen Prozesse über, und zwar zum photochemischen Schwärzungsprozesse des Chlorsilbers.

Derselbe ist eine photochemische Spaltung, wobei das Licht in diesem Falle den Molekularkräften entgegenwirkt:



Wärme allein kann diesen Prozeß nicht herbeiführen. Die Abspaltung von Chlor aus Chlorsilber wird experimentell

mit elektrischem Bogenlichte durchgeführt und mittels Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen. In ein größeres Pulverglas wird feuchtes Chlorsilber hineingebracht und zwischen Stöpsel und Hals des Pulverglases ein in das Innere des Gefäßes tauchendes Jodkaliumstärkepapier befestigt. Belichtet man mit elektrischem Lichte, so färbt sich das Jodkaliumstärkepapier in kurzer Zeit durch das freiwerdende Chlor blau. Feuchtes Chlorsilber schwärzt sich rascher als trockenes, weil Wasser als Sensibilisator wirkt.

Setzt man das Chlorsilber in geschlossenen Röhren dem Lichte aus, so wird sich Chlor im Rohr anhäufen. Sobald ein gewisser Druck erreicht ist, schreitet der Schwärzungsprozeß nicht weiter fort (Gleichgewichtszustand, welcher vom Druck des Chlors und der Intensität des Lichtes abhängt). Würde man das freiwerdende Chlor entfernen, so würde die Schwärzung im Lichte befördert werden. Schließt man Chlorsilber mit Chlorgas in Röhren ein, so vermag schwaches Licht beim Atmosphärendruck nicht zu schwärzen, wohl aber Sonnenlicht, wenn auch schwach; hört die kräftige Belichtung auf, so wird das Chlorsilber wieder weiß.

Bromsilber ist in verschiedenen Modifikationen verschieden empfindlich. Äußerst lichtempfindlich sind Verbindungen des an und für sich hochempfindlichen körnigen Bromsilbers mit Gelatine bei nachfolgender Hervorrufung. In der Bromsilbergelatine haben wir ein empfindliches Reagenz auf Lichtenergie (0.02 S. M. K.). Es schwärzt sich nicht so intensiv im Lichte als Chlorsilber, aber es gibt bei kurzer Belichtung ein sogenanntes latentes Lichtbild; man sagt, das Bromsilber wird „aktiv“ gegen Entwickler.

Die Natur des durch Licht „aktiv“ gewordenen Bromsilbers oder des latenten Bromsilberbildes ist schwer zu erforschen, weil Bromsilber auf mannigfache Reize ganz ebenso, wie gegen Licht reagiert (Analogie mit Jodoform), z. B. auf stille elektrische Entladungen (Projektion von Elektrographien), auf mechanischen Druck (Projektion eines Druckbildes), auf Berührung mit Hölzern, Metallen (Projektion einer solchen Photechie).

Die Schwärzung durch Holz soll mit der Oxydation von Harz oder ätherischen Ölen und Okklusion des hiebei entstehenden Wasserstoffsperoxydes (Russell) zusammenhängen, welches letztere selbst in Verdünnung von weit unter ein Millionstel Prozent das Bromsilber gegen Entwickler aktiv macht, bzw. von Ozon herrühren, das sich unter gewissen Umständen im Lichte bildet (Blaas & Czermak). Jedoch ist nicht ausgeschlossen, daß, wie andere Forscher annehmen, eine Art von Strahlung vorliegt.

Es gibt also viele Reize, auf welche die Bromsilbergelatine durch gesteigerte Reduzierbarkeit in sogenannten photographischen Entwicklern (starke Reduktionsmittel) reagiert. Im normalen photographischen latenten Lichtbild nimmt man mit großer Wahrscheinlichkeit die Entstehung eines Subbromides des Silbers an, d. h. die chemische Veränderung des Bromsilbermetalls durch Abspaltung kleiner Mengen Brom.

Ein einfaches Fundamental-Experiment ermöglicht den Nachweis, daß Bromsilber im latenten Lichtbilde eine chemische Veränderung erlitten hat. Während unverändertes Bromsilber glattweg von Fixiernatron (Natriumthiosulfat) gelöst (fixiert) wird und kein entwicklungsfähiger Rest zurückbleibt, widersteht das latente Lichtbild dem Fixieren. Man kann bekanntlich eine Bromsilberplatte belichten, dann fixieren, wonach eine glasblanke Schichte ohne sichtbarer Bildspur zurückbleibt und dann mit Metol-Silbernitrat- oder Zitronensäurelösung entwickeln. Es ist also die Bildsubstanz, das latente Lichtbild, ein chemisch verändertes Bromsilber. Wahrscheinlich ist es Silbersubbromid, weil es der Einwirkung von Salpetersäure viel besser als Silbermetall widersteht. (Projektion eines zuerst fixierten, dann entwickelten photographischen Diapositivs.)



Bromsilber ist hauptsächlich für blaue, violette und ultraviolette Strahlen empfindlich. Gewisse Farbstoffe sensibilisieren das Bromsilber für Rot, Gelb und Grün. Man faßt die Wirkung der Farbensensibilisierung als optische Resonanzerscheinung auf, welche sich vom Lichte auf den absorbierenden Farbstoff und von diesem auf das Bromsilber überträgt. Farbstoffe, welche das Bromsilber vermöge ihrer ausgedehnten Lichtabsorption annähernd für das ganze sichtbare Spektrum sensibilisieren, benutzt man zur Herstellung panchromatischer Platten, z. B. Isocyanine (Äthylrot von Miethe, Pinachrom und Pinacyanol von Dr. König). Solche Platten haben für die orthochromatische Photographie und den Dreifarbendruck enorme Bedeutung erlangt.

Hiemit kämen wir aber ins Gebiet der angewandten Photographie, welches wohl sehr interessant, aber nicht Gegenstand des heutigen Vortrages ist.

Wir wollen vielmehr einige Schlußfolgerungen aus den gegenwärtig erforschten Gebieten der Photochemie ziehen:

Bei den photochemischen Prozessen gibt es ebenso wie bei anderen chemischen Vorgängen vollständige und unvollständige und umkehrbare Reaktionen, Isomerisation und Polymerisation. Die Reaktionen folgen immer den Gesetzen der chemischen Massenwirkung, wie wir sie aus den Vorträgen von Jüptner, Klaudy und von van 't Hoff in diesem Vortragszyklus kennen gelernt haben.

Es vermag Licht jeder Strahlenart chemische Reaktionen zu beeinflussen, je nach der Beschaffenheit des beleuchteten Körpers.

Bei einer einzigen photochemischen Reaktion (Umwandlung von Anthrazen in Dianthrazen) erfolgt der Verlauf der Reaktion im Lichte nicht nach dem chemischen Massenwirkungsgesetze, sondern die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung im Licht ist nach Luther hierbei direkt proportional dem Betrage der zugeführten strahlenden Energie und unabhängig von den reagierenden Massen oder von der Konzentration. Dies ist jedoch ein Ausnahmefall!

Photochemische Prozesse können ebenso wie andere chemische Reaktionen endotherm, unter Bindung von Wärme, oder exotherm, unter Freiwerden von Wärme, erfolgen.

Die wichtigste endotherme Lichtreaktion ist der Assimilationsprozeß der Kohlensäure der Luft durch die Pflanzen, wobei dieselbe in Kohlenstoff und Sauerstoff gespalten wird. Die strahlende Energie des Sonnenlichtes wird dadurch in den Pflanzen bei ihrem Wachstum aufgespeichert und beim Verbrennen, z. B. des Holzes, als Wärme wieder abgegeben.

Auch die Schwärzung des Chlorsilbers im Lichte ist endotherm, d. h. die Lichtenergie leistet chemische Arbeit und speichert gebundene Energie im geschwärzten Chlorsilber an.

Dagegen verläuft die Vereinigung des Chlorgases mit Wasserstoff im Lichte exotherm, indem 22.000 Kalorien hierbei frei werden, was zu explosionsartigen Erscheinungen führt. Trotzdem man Lichtenergie zugeführt hat und ein Teil davon zur Durchführung des Prozesses verbraucht wurde, ist der Energieinhalt der gebildeten Salzsäure schließlich kleiner als jener der einzelnen Bestandteile zu Beginn des Prozesses.

Häufig wirkt Licht bei chemischen Prozessen ähnlich wie Wärme, jedoch ist in den meisten Fällen der detaillierte Verlauf der Lichtreaktionen (der Mechanismus der Reaktion) anders als im Dunkeln. Die Reaktionsgeschwindigkeit, die chemischen Gleichgewichte werden in der Regel beim Belichten verschoben.

Das Licht erzwingt in zahlreichen Fällen mit Leichtigkeit diverse chemische Prozesse, welche sich bei Lichtausschluß nicht oder nur schwierig durchführen lassen.

Die Photochemie, die Lehre von den chemischen Wirkungen des Lichtes, ist nicht nur durch die Photographie und die photomechanischen Reproduktionsverfahren von hoher volkswirtschaftlicher und kultureller Bedeutung geworden, sondern durch die chemischen Wirkungen des Lichtes werden uns auch in der organischen Natur unerschöpfliche Quellen der Energiezufuhr erschlossen, welche vom Weltenraume zur Erde gelangen. Da es ohne Licht kein Leben geben würde, so haben wir Grund genug, uns mit den photochemischen Prozessen aufs eingehendste zu befassen und der Photochemie einen ebenbürtigen Rang neben der Thermochemie und Elektrochemie zuzuerkennen.